

# Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeits- Beeinflussungen.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

**Robert Riedel**

aus Breslau.

---

Sonnabend, den 12. August 1905, vormittags 11 $\frac{1}{2}$  Uhr  
in der Aula Leopoldina

Vortragsthema:

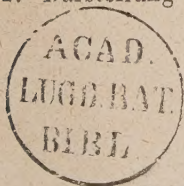
**Zwei technisch wichtige Probleme der Elektrochemie.**

1. Direkte Darstellung elektrischer Energie aus Kohle
2. Darstellung von Salpetersäure aus Luft

und

Promotion.

---



Breslau  
Buchdruckerei H. Fleischmann  
1905.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der  
Kgl. Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Gadamer.**

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde vom S.S. 1903—S.S. 1904  
in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen  
Instituts der Univ. Breslau ausgeführt.

---

Dem Direktor des Instituts

Herrn Geh. Regierungsrat  
Prof. Dr. A. Ladenburg

spreche ich für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen  
wärmsten Dank aus.

Auch des Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

gedenke ich an dieser Stelle mit ganz besonderer Freude  
und danke ihm herzlichst für sein stetes Interesse und die  
während meiner Studienzeit von ihm empfangene Anregung  
und Förderung.



Ganz besonders fühle ich mich verpflichtet

Herrn Prof. Dr. Abegg

für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit und für jegliche Förderung, die ich nicht allein auf wissenschaftlichem Gebiete von ihm empfangen habe, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

## Inhalt.

---

|                                                          | Seite |
|----------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung . . . . .                                     | 9     |
| I. Zusammenfassung der bisherigen . . . . .              | 10    |
| 1. experimentellen Ergebnisse . . . . .                  | 10    |
| a) Gase . . . . .                                        | 11    |
| b) Flüssigkeiten und feste Körper . . . . .              | 12    |
| 2. theoretischen Erörterungen . . . . .                  | 16    |
| II. Eigene Versuche. . . . .                             | 22    |
| 1. Experimenteller Teil . . . . .                        | 22    |
| 2. Theoretischer Teil . . . . .                          | 37    |
| Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse . . . . . | 41    |
| Litteraturangaben . . . . .                              | 42    |

---

## I. Einleitung.

Nach Nernst ist der Lösungsvorgang, nämlich die Auflösung eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel, als ein Analogon der Sublimation aufzufassen. Nernst bezeichnet die Expansionskraft, welche die Moleküle eines festen Körpers in den leeren Raum oder in eine Lösung treibt, als Dampfspannung resp. Lösungstension ( $P$ ). Diese Kraft verliert ihre Wirkung in dem Augenblicke, wo sie der Gegenkraft ( $p$ ) gleich geworden ist, welche die verdampften Moleküle im Gasraum resp. die gelösten Moleküle in der Lösung ausüben. Dieser Parallelismus zeigt sich nun auch in der Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes für beide Vorgänge. Denn <sup>1)</sup> „ebensowenig wie die Sublimationsspannung bei Gegenwart fremder indifferenten Gase sich ändert, wird die Löslichkeit eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten (in nicht zu grosser Menge) beeinflusst, wofern der hinzugefügte fremde Stoff nicht chemisch auf jenen einwirkt.“

Dieses Gesetz hat sich, soweit es sich um die Einwirkung eines schwachen Elektrolyten oder Nichtelektrolyten handelt, innerhalb gewisser Grenzen bestätigen lassen. In dem Falle, wo starke Elektrolyte auf Nichtelektrolyte, oder starke Elektrolyte auf einander wirkten, zeigten sich erhebliche Abweichungen. Zur Kenntnis dieser Tatsache ist man nur ganz allmählich durch eine Reihe von Arbeiten gelangt, und noch mehrt sich das Material über „Löslichkeitsbeeinflussungen“, um der Ursache für dieselben auf den Grund zu gehen.

<sup>1)</sup> Litteraturangaben sämtlich am Schluss der Arbeit.

## I.

1 a. Der erste Forscher, welcher zielbewusste, ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung unternahm, war Setchenow (2). Er studierte den Einfluss, den Salzlösungen auf den Absorptionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  ausüben. Die Ergebnisse seiner Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Bei gleicher Base ist die Reihenfolge der Säuren nach steigender Absorptionsfähigkeit geordnet:

Sulfate, Chloride, Nitrate.

2. Bei gleicher Säure ist die Reihenfolge der Basen nach steigender Absorptionsfähigkeit geordnet:

$\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$ .

3. Bei Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Flüssigkeiten erhält man Absorptionskoeffizienten, die sich verhalten wie diejenigen der angewandten Lösungsmittel.

4. Lösungen aequivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure absorbieren gleichviel  $\text{CO}_2$ .

No. 4 liess vermuten, dass die Anzahl der pro Volumeneinheit aufgelösten Moleküle bei der Erniedrigung des Absorptionskoeffizienten eine Rolle spiele. Jahn fand nun,

dass zwar nicht  $\frac{\alpha - \alpha_1}{M}$ , wie man erwarten konnte, wohl

aber  $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{Konst.}$  zu setzen sei.

$\alpha$  = Absorptionskoeffizient des Gases in reinem Wasser,

$\alpha_1$  = Absorptionskoeffizient des Gases in der Lösung,

$M$  = Molzahl pro Volumeinheit.

Diese Formel, deren theoretische Ableitung sich nicht erbringen liess, fand eine befriedigende Bestätigung in den Arbeiten von Gordon (3), der  $N_2O$ , und von Steiner (4), der  $H_2$  untersuchte. Eine chemische Einwirkung, wie sie bei  $CO_2$  mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, darf hier als ausgeschlossen gelten.

Die Tatsache, dass Steiner bei Zuckerlösungen eine von Salzlösungen völlig verschiedene Absorption fand, gab den Fingerzeig, in Zukunft den Einfluss von Nichtelektrolyten einerseits und von Elektrolyten andererseits auf die Löslichkeit von indifferenten Gasen zu studieren. Zu diesem Zweck untersuchte Roth (5) die Einwirkung von Harnstoff, Glycerin, Phosphorsäure, Oxalsäure und Natriumchlorid auf  $N_2O$ . Harnstoff zeigte bis 2,0 Normal keine merkliche Beeinflussung; Oxalsäure änderte die Absorption nur wenig, dagegen Glycerin schon bedeutend, am meisten Phosphorsäure und Natriumchlorid. Es stellte sich also heraus, dass die Elektrolyte eine Löslichkeitsänderung des Gases hervorrufen, am stärksten  $NaCl$ ; für sie gilt  $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{Konstant.}$

Für die Nichtelektrolyte zeigt das Dalton'sche Gesetz Gültigkeit. Ist die molekulare Sättigungskonzentration eines Gases in rein wässriger Lösung =  $C_1$  und  $C_2$  die in der verdünnten Lösung einer indifferenten Substanz, so ist  $C_1 = C_2$  bei Konstanz der Temperatur und des Partialdruckes des zu lösenden Gases. Dabei müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein.

1. Das Gas darf nicht chemisch einwirken auf Lösungsmittel und gelösten Stoff.

2. Das Molekulargewicht des Gases muss in der Lösung und im Gasraum dasselbe sein.

3. Die Lösungen müssen verdünnt sein.

Die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten gelten nur für verdünnte Lösungen. Um so mehr erhebt sich bei der vermutlich komplizierten Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung die Forderung, mit verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die Veröffentlichungen von Braun (6) über  $N_2$  und  $H_2$  und von

Knopp (7) über  $H_2$  und  $N_2O$  bedeuten Erweiterungen unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete. Geffcken (8) endlich untersucht in grossem Umfange  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$  und  $CO_2$  und verbessert die Resultate seiner Vorgänger. Er findet: die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung wächst in der Reihenfolge

$CO_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2O$ ,  $C_2H_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , Phenylthiocarbamid,  
Aethylacetat; die Grösse der Löslichkeit in der Reihenfolge  
 $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , Phenylthiocarbamid,  
 $C_2H_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ , Aethylacetat.

Die bisher besprochenen indifferenten Gase zeigen durchweg Löslichkeitserniedrigung durch Elektrolyte.

Dagegen ergaben die Gase  $NH_3$ ,  $SO_2$  und  $H_2S$ , welche von Abegg und Riesenfeld (9), Fox (10) und M. Lauchlan (11) untersucht wurden, bei bestimmten Salzen Löslichkeitserhöhung. Nähere Untersuchungen führten zu dem Resultat, dass es sich hier um chemische Reaktionen der gelösten Gase mit den Anionen der gelösten Salze handelte.

1b. Unterdessen waren auch andere Stoffe, als Gase, einem eingehenden Studium unterworfen worden. Denn man trat bald dem Gedanken nahe, ob nicht auch gelöste feste und flüssige Stoffe ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Bodländer (12) fand, dass Alkohol eine erniedrigende Wirkung auf Zucker-, Traubenzucker-, resp. Salzauflösung ausübe,

W  
ferner, dass die Werte  $\frac{3}{\sqrt{S}}$  angenähert konstant sind, wenn

W die Konzentration des Wassers, S die des gelösten Stoffes im Gemisch bezeichnet. Die Abweichung beim NaCl konnte auf Rechnung einer bei tieferen Temperaturen im Wasser beständigen Hydrates  $NaCl, 2H_2O$  gesetzt werden. Setzt man dies in obigen Wert ein, so ergibt sich eine bessere Konstanz. Euler (13) studierte das Verhalten von Aethylacetat, Rothmund (14) und Biltz (15) das von Phenylthiocarbamid gegen Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze. Bei dem Vergleich zwischen der Löslichkeitserniedrigung der Gase und der des Aethylacetats fand Euler, dass die Reihenfolge der Salze in bezug auf ihre aussalzende Wirkung dieselbe war. Und zwar ist die Reihenfolge der Salze die von

Setschenow beobachtete. Zum Vergleich diene die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung  $\frac{l_0 - l}{n \cdot l_0}$ . Hierin bedeutet  $l_0$  die Löslichkeit eines Stoffes in reinem Wasser,  $l$  die in der Salzlösung,  $n$  die Normalität des Salzes in der Lösung. Euler konnte somit den Satzaussprechen: •

Die äquivalente Löslichkeitserniedrigung ist eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen, wobei sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht.

Und noch eine zweite Gesetzmässigkeit entdeckte Euler:

Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, die ein und dasselbe Salz auf verschiedene gelöste Stoffe ausübt, ist von gleicher Grössenordnung.

Abweichungen von dieser Regel konnten bisher stets als von chemischen Einflüssen herrührend nachgewiesen werden. Und dies war beim  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  einzelnen Salzen gegenüber der Fall. Die von Euler gefundenen Regelmässigkeiten bestätigten sich beim Phenylthiocarbamid. Doch stiess Biltz bei diesem Stoffe auf merkwürdige Einzelheiten. Nitrate und Nitrite bewirkten in starker Verdünnung eine Löslichkeitserhöhung. Letztere konnte durch Hydrolyse der Salze, nämlich  $\text{HNO}_2$ -abspaltung erklärt werden, welches offenbar auf Phenylthiocarbamid einwirkt. Nicht zu erklären war dagegen die starke Löslichkeitssteigerung bei  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Denn durch Hydrolyse darf diese Tatsache nicht gedeutet werden. Um so bemerkenswerter erschien diese Abweichung, namentlich beim  $\text{CsNO}_3$  als dessen Dissociationsgrad nach kryoskopischen Messungen sich innerhalb der untersuchten Konzentrationen dem Verdünnungsgesetz genau anschliesst.

Interessant ist nun auch der umgekehrte Effekt, die Löslichkeitsbeeinflussung des Salzes durch den Nichtelektrolyten. Rothmund und Wilsmore (16) wurden durch eine theoretische Ueberlegung auf den Gedanken gebracht, dass die Löslichkeitsbeeinflussung eine gegenseitige sein müsse. Mittels eines isothermen Kreisprozesses werden sie auf eine

mathematische Beziehung zwischen den beiden Löslichkeitsänderungen geführt. Sie lautet

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2};$$

darin bedeuten  $L_1$  und  $L_2$  die Löslichkeiten jedes der beiden Stoffe im reinen Lösungsmittel,  $l_1$  und  $l_2$  die entsprechenden Löslichkeiten, wenn die Lösung an beiden Stoffen gesättigt ist. Bei Kombination eines Salzes mit einem Nichtelektrolyten gilt die angenäherte Formel

$$i l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2},$$

wo  $i$  den Dissoziationsgrad des Salzes bezeichnet. In der Tat ergaben die Messungen an Phenol und Essigsäure die Bestätigung obiger Theorie, d. h. der gemeinsame osmotische Druck in einer Lösung ist gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen gelösten Stoffe. Daraus wiederum zog man den Schluss:

Die beiden Stoffe ändern gegenseitig diejenigen Faktoren, welche in einer gesättigten Lösung den osmotischen Drucken das Gleichgewicht halten, d. i. die Lösungstension.

In derselben Weise wie Rothmund u. Wilsmore, nämlich durch Verteilungsversuche, ermittelten Hantzsch und Sebaldt (17) die starke Zurückdrängung, die NaOH auf Amine (Piperidin) ausübt. Dagegen war bei Verteilung von Piperidinchlorid zwischen NaCl-Lösung und Toluol keine Verdrängung des Piperidinchlorids zu bemerken.

In jüngster Zeit haben Euler (18) Hoffmann und Langbeck (19) weiteres Material zu Tage gefördert über die Beeinflussung von schwachen resp. Nichtelektrolyten. Der erstere bestätigte am Anilin und Äthyläther die bisher gemachten Erfahrungen; die beiden letzteren studierten Benzoësäure, Salicylsäure und o-Nitrobenzoësäure. Deren Beeinflussung durch Nichtelektrolyte sei durch folgende Tabelle wiedergegeben:

|                    | Dextrose                                         | Aethyl-alkohol<br>Isobutylalkohol | Rohrzucker<br>Invertzucker |
|--------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| Benzoësäure        | bei 25° kein Einfluss bei 45° deutliche Erhöhung |                                   |                            |
| Salicylsäure       | schwach ansteigende Erhöhung                     | Erhöhung                          | Erhöhung                   |
| o-Nitrobenzoesäure | deutl. Erniedrigung                              |                                   |                            |

Die Salze  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  bewirken durchweg bei sehr geringen Konzentrationen eine Löslichkeitserhöhung der organischen Säuren, die mit steigender Salzkonzentration nach Erreichung eines Maximalwertes in eine mehr oder weniger kräftige Erniedrigung übergeht.

In welcher Weise Elektrolyte aufeinander wirken, dieser Fall ist bereits von Nernst (20) einer theoretischen Behandlung unterworfen worden. Zunächst handle es sich um zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion. Es sei  $m_0$  die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser,  $\alpha_0$  der Dissoziationsgrad bei dieser Konzentration;  $m$  sei die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Konzentration  $x$  besitzen mögen und  $\alpha$  der dazu gehörige Dissoziationsgrad, dann gilt

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{\frac{m_0^2 \alpha_0^2}{\alpha^2} + \frac{x^2}{4\alpha^2}}.$$

Dies Gesetz ist in verdünnten Lösungen von Noyes geprüft und bestätigt worden. Für Salze die kein gemeinsames Ion besitzen, sagte Nernst eine Löslichkeitserhöhung voraus wie sie bei  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  auch beobachtet worden ist. Neuerdings studierte Geffcken die Beeinflussung von  $\text{TlCl}$  und  $\text{KBrO}_3$  und fand ausnahmslos Erhöhungen der Löslichkeit. Derselben Frage trat in einer der jüngsten Arbeiten Lewin (21) näher. Er fand, dass ein starker Elektrolyt, die Pikrinsäure, durch Salze durchweg Löslich-

keitszunahme erfährt, die wiederum auf Rechnung eines chemischen Umsatzes zu setzen ist. Um die erniedrigende Wirkung des Salzes zu erhalten, bediente er sich eines bereits von Noyes angewandten Näherungsverfahrens. Die so erhaltene Löslichkeitserniedrigung war stärker, als der Einfluss, den Salze auf „Nichtelektrolyte“ ausüben. Durch Rohr- und Traubenzucker fand bis zu 1 Normal-Lösungen keine Beeinflussung der Pikrinsäure statt.

Fasst man die Resultate sämtlicher Arbeiten kurz zusammen, so kann man ungefähr sagen:

Nichtelektrolyte in verdünnter Lösung beeinflussen entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Masse die Löslichkeit eines zweiten Nichtelektrolyten, gehorchen also zumeist dem Dalton'schen Gesetze.

Elektrolyte dagegen üben selbst in verdünnten Lösungen eine starke Wirkung aus auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten.

Am stärksten ist der Einfluss zweier Elektrolyte auf einander<sup>1)</sup>.

2. Dies Ergebnis führt uns ganz von selbst zu der Frage, welchen Faktoren die Löslichkeitsbeeinflussung zugeschrieben werden muss. Die ersten Versuche zur Deutung dieses Problems finden sich bereits bei Setschenow. Grösseres Interesse besitzen jedoch die theoretischen Erörterungen Bodländers. Zuerst sucht er die Löslichkeitsbeeinflussung durch Hydratbildung zu erklären. Die an den experimentell erhaltenen Zahlen angestellten Berechnungen führen zu keinem Ergebnis. Ebenso lässt die Vermutung im Stich, dass gleiche Mengen Alkohol das Lösungsvermögen des Wassers in gleicher

---

<sup>1)</sup> Der Schwäche dieses Einteilungsprinzips bin ich mir wohl bewusst, da es schwer fallen dürfte, eine scharfe Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten zu ziehen. Handelt es sich doch bei Dissociationsgraden nur um graduelle Unterschiede. Fasst man jedoch die äussersten Glieder dieser Kette ins Auge, so ist der Unterschied in bezug auf die Löslichkeitsbeeinflussung einleuchtend. Ähnliches gilt, wenn wir davon sprechen, dass ein Salz gegenüber dem gelösten Stoffe indifferent sei.

Weise oder um einen konstanten Bruchteil herabdrücken. Da aber, abgesehen von dem Einfluss der Dissociation, die Lösungsfähigkeit des Wassers durch Alkoholzusatz in gleicher Weise beeinflusst wird, als durch Zusatz eines indifferenten Salzes, so kommt er zu der Annahme: Eine bestimmte Menge Wasser wird jeden von zwei darin löslichen Stoffen aufnehmen, als wenn der andere nicht zugegen wäre; nur insofern findet eine Beeinträchtigung statt, als der gelöste Stoff vermöge seiner Raumerfüllung das Lösungsmittel in einem grösseren Raume verteilt, bei Ausschluss einer Aenderung des Molekularzustandes.

Erst nachdem Material in grösserem Umfange zur Verfügung stand, konnte man einen tieferen Einblick in die Natur dieser Vorgänge erwarten. Mit diesem vermehrten Material stellt Euler Vergleiche an und kommt auf die schon erwähnten Regelmässigkeiten. [Aus der Gleichheit der Löslichkeitserniedrigung, die ein und dasselbe Salz auf verschiedene Stoffe ausübt, ziehen Abegg und Riesenfeld den Schluss, dass die Wechselwirkung zwischen den gelösten Stoffen und den Salzen der Lösung rein physikalischer Natur ist, da es sehr unwahrscheinlich sei, dass eine chemische Wirkung eines Salzes auf verschiedene gelöste Stoffe quantitativ gleich wäre.]

Euler (13) weist darauf hin, dass (wie aus der grösseren Beeinflussung durch Salze gegenüber der durch Nichtelektrolyte hervorgeht) der nicht dissociierte Teil eines Salzes anders die Absorption resp. Löslichkeit beeinflussen müsse als die Ionen. [Und diese Auffassung deckt sich mit einer Andeutung von Arrhenius (22): Ist die Löslichkeitserniedrigung eine allgemeine Eigenschaft der Ionen den Nichtelektrolyten gegenüber, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch die Löslichkeit des nicht dissocierten Teiles eines Salzes durch anwesende Ionen herabgedrückt wird.] Elektrolyte besitzen bekanntlich das Vermögen, die Eigenschaften des Wassers zu ändern. Die Temperatur des Dichtemaximums nimmt proportional der Salzkonzentration ab. Salze führen eine Aenderung der Oberflächenspannung und der Dichte des

Wassers herbei. Dieser Dichteänderung schreibt Nernst (23) einen wesentlichen Einfluss zu. Es besteht die Vermutung, dass die lösende Wirkung des Wassers mit der Dichte zusammenhängt und letztere durch die Ionen beeinflusst wird.

In dieser Fähigkeit der Salze und vieler Nichtelektrolyte, die Natur des Wassers so zu ändern, als ob es unter höherem Druck stände<sup>1)</sup>, erblickt Euler einen Fingerzeig, die Löslichkeitsbeeinflussung zu erklären. Durch Aufnahme eines zweiten Stoffes wird das Volumen der Lösung vergrößert, nämlich um das Volum des gelösten Stoffes abzüglich der dabei eintretenden Kontraktion. Durch erhöhten Druck wird aber der Vorgang eintreten, der mit einer Volumabnahme verbunden ist. Also wird der bei der Auflösung des Salzes grösser werdende Binnendruck der gleichzeitigen Volumvergrößerung und damit der Auflösung entgegenwirken.

Nach Rothmund (14) ist diese Annahme schwer zu vereinbaren mit dem verschiedenen Verhalten der Salze in bezug auf die Stärke der Einwirkung. Ferner ergeben sich nach Lewin (24) Widersprüche, wenn man die Aenderung der Dampfspannung des Lösungsmittels durch Auflösen eines Stoffes verfolgt. Nach der Binnendrucktheorie wäre eine Erhöhung des Lösungsmitteldampfdruckes über der Lösung gegenüber dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels zu erwarten, während die Beobachtung zu dem entgegengesetzten Erfolge führt. Salze (wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{MgSO}_4$ ), die sich unter Volumabnahme in Wasser lösen, müssten durch Zusatz eines Nichtelektrolyten eine Erhöhung der Löslichkeit hervorrufen; das Gegenteil ist jedoch der Fall.

Da die Binnendrucktheorie zu keinem Ergebnis führte, untersuchte Rothmund (14) die Frage, ob eine Wechselwirkung zwischen den Salzmolekeln und dem gelösten Stoffe

---

<sup>1)</sup> Vergl. auch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung des Wassers einerseits durch Druckerhöhung und andererseits durch Salze.

vorhanden sei, und zwar unter Berücksichtigung der beim Lösungsvorgange au tretenden Wärmetönung. An dem zahlenmässigen Material, soweit es ihm zur Verfügung stand, machte er die Beobachtung, dass  $\frac{l_0 - l}{n \cdot l_0}$  von der Temperatur unabhängig sei und kommt zu dem Ergebnis:

Bei der Auflösung eines Stoffes in reinem Wasser wird ebensoviel Wärme absorbiert, als bei der Auflösung in einer Salzlösung. Dies Resultat weise darauf hin, dass zwischen Salz molekülen und gelöstem Stoffe keine chemische Reaktion im Spiele sein könne; denn der Molekularzustand des gelösten Stoffes müsse derselbe geblieben sein, da letzterer die verschiedensten Substanzen in gleicher Weise beeinflusse. Vielmehr müsse mit dem Wasser eine Veränderung vor sich gegangen sein (!)

[In der Tat haben Riesenfeld (9) und Fox (10) den Nachweis geliefert, dass dann eine Aenderung des Temperaturkoeffizienten vorhanden war, wenn es sich um eine chemische Reaktion zwischen Salz und gelöstem Stoffe handelte. Allein Mac Lauchlan (11) fand, dass der Temperaturkoeffizient mitunter verschwindend sei, trotzdem mit Sicherheit eine chemische Wechselwirkung nachgewiesen werden konnte.] Rothmund erblickt eine Erklärung für die Stärke der aus salzenden Wirkung in der Verbindung der Ionen mit dem Lösungsmittel; und zwar sollen die Salze mit der stärksten Neigung zur Hydratbildung auch die Löslichkeit am stärksten erniedrigen. Dieser Auffassung tritt wieder Euler entgegen mit dem Hinweis auf erhebliche Abweichungen von dieser Regel ( $K_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $NaOH$ ). Ferner gäbe es auch Nicht-elektrolyte (Aether, Mannit), die ihre Löslichkeit gegenseitig beeinflussen. Auch müsste (nach Biltz) in Lösungen 0,1—0,5 Normal ein Mol. Salz etwa 20—40 Mol. Wasser binden. Da mit der Abnahme der aktiven Masse des Wassers auch eine Erniedrigung der Dampfspannung verbunden ist, so führt, wie Mac Lauchlan (11) zeigt, eine einfache Rechnung zu dem Schluss, dass die Erklärung der Wasserbindung seitens der Ionen für die beobachtete Löslichkeits-

erniedrigung keineswegs hinreicht. M. Lauchlan schliesst hieran die Andeutung, dass spezifische abstossende, der Affinität entgegengesetzte Wirkungen zwischen Salz und gelöstem Stoffe wirksam sein müssten; ferner sei klar, dass jede selbständige Reaktion des gelösten Stoffes mit dem Salz als Resultat eine Löslichkeitserhöhung, niemals aber eine grössere Löslichkeitsverminderung herbeiführen kann.

Während alle bisher angeführten Forscher das in Rede stehende Problem durch einen einzigen Vorgang zu deuten suchten, erblickt Biltz (15) als Grund für die Beeinflussung der Löslichkeit das Auftreten mehrerer chemischer Reaktionen; und zwar kämen in betracht: die Hydratation, die Autokomplexbildung und die Hydrolyse. Der Grad der Abweichung sei im allgemeinen abhängig von der mehr oder minder grossen Neigung zur Komplexbildung. Ist diese Neigung auf ein Mindestmass herabgesunken, so erweise sich der experimentelle Befund in Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetze. Neuerdings versuchten Morgan und Kanolt (25) die Abweichung vom Massenwirkungsgesetze durch Komplexbildung der Ionen unter gleichzeitiger Wasserbindung zu erklären.

Dass man die Wechselwirkung der gelösten Bestandteile nicht ausser Acht lassen dürfe, darauf hat Jahn (26) in seiner „erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen“ aufmerksam gemacht. Von Interesse ist es nun, dass die Ableitungen Jahns sich den Resultaten von Hoffmann und Langbeck bis auf kleine Abweichungen anschliessen. Die Theorie liess den annähernd linearen Verlauf der Kurve bei Nichtelektrolyten und das Auftreten eines Maximums bei Elektrolyten voraussehen. Die Erklärung für die Abweichung suchen die genannten Forscher entweder in der Wechselwirkung der Neutralmolekel (die in der Berechnung = Null gesetzt war) oder in der unzureichenden Kenntnis der wahren Dissociationsgrade.

Aus diesen Erörterungen geht hervor, dass es sich vermutlich nicht um eine Ursache allein handeln wird, sondern dass mehrere in Frage kommen. Wahrscheinlich handelt es

sich bei der Löslichkeitsbeeinflussung um Vorgänge chemischer und damit auch physikalischer Art. Denn jede Aenderung des Molekularzustandes eines Stoffes geht Hand in Hand mit einer Aenderung seiner physikalischen Eigenschaften. Ist aber die Auffassung mancher Forscher richtig (27), „eine Lösung sei eine teilweise chemische Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe, die sich neben ihren zum Teil freien Komponenten in homogener Mischung befindet“, so ist es klar, dass ein Lösungsmittel durch Zusatz eines darin löslichen Stoffes eine teilweise chemische Aenderung erfahren kann. Nun bietet gerade das Wasser als Lösungsmittel zu chemischen Reaktionen reichlichen Anlass, (Ionen, Hydrolyse, Hydratation u. s. w.) und alles deutet darauf hin, dass im Wasser die Ursache für die veränderte Lösungsfähigkeit zu suchen sei, eben wegen seiner Veränderung durch Salzzusatz<sup>1)</sup>. Als einer Beachtung wert erscheint der Umstand, dass das Wasser zum Teil aus polymerisierten (28) Molekeln besteht. Macht man die Annahme, dass das Eis zum weitaus grössten Teile aus polymeren, der Wasserdampf vorwiegend aus einfachen, das Wasser aber aus einem Gemenge von polymeren und einfachen Molekeln besteht, deren Konzentrationsverhältnis mit der Temperatur und dem Druck variiert, so findet das abnorme Verhalten des Wassers dadurch seine Erklärung. Die Schmelzwärme des Eises, die Wärmekapazität und die Verdampfungswärme des Wassers sind deswegen so gross, weil der Zerfall der polymeren Moleküle mit einer bedeutenden Wärmeaufnahme verknüpft ist.

Interessant sind die Ausführungen Röntgens (29) über diesen Gegenstand. Statt von polymeren und monomeren Molekeln spricht Röntgen von Eismolekeln = 1. Art und von Molekeln 2. Art. Das Dichtemaximum des Wassers bei 4°, die Verschiebung desselben, wie die des Gefrierpunktes nach tieferen Temperaturen bei erhöhtem Druck, die Abnahme

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde dürfte es sich empfehlen, in Zukunft das Verhalten anderer Lösungsmittel gegenüber Löslichkeitsbeeinflussungen zu studieren (Abegg.)

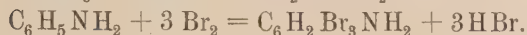
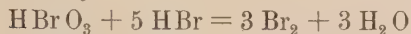
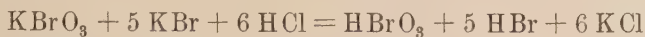
der Kompressibilität mit steigender Temperatur, das Ansteigen des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Verminderung der Viscosität mit dem Druck im Gegensatz zu anderen Flüssigkeiten hat Röntgen aufs beste in Einklang gebracht mit der Theorie, dass das Wasser aus zweierlei Molekelarten bestände und die polymeren ein grösseres Volumen besäßen als die monomeren. Aus diesem Grunde dürfte es wahrscheinlich sein, dass wir bei Mitbeachtung der Polymerisation des Wassers der Lösung unseres Problems einen Schritt näher kommen. Eine ausreichende Erklärung, die quantitativ die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz zu deuten vermöchte, kann man jedoch zur Zeit noch nicht geben.

---

## II.

1. Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu dem vorher erörterten Problem einige experimentelle Daten beizutragen und zwar den Einfluss anorganischer Basen auf organische durch Löslichkeits- resp. Verteilungsversuche zu studieren. Von organischen Basen erwies sich Anilin als besonders geeignet. Von Kahlbaum bezogenes Anilin wurde stets einer 1—2maligen Destillation unterworfen und der bei  $183^{\circ}$  übergehende Anteil aufgefangen. Eine vorzüglich arbeitende Methode zur quantitativen Bestimmung des Anilins wurde in der von Vaubel angegebenen Bromierung (29) des Anilins in saurer Lösung gefunden. Folgende Arbeitsweise stellte sich als die beste heraus. Als Titrierflüssigkeit bereitete man sich eine Lösung von  $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ , indem man in eine gesättigte kalt gehaltene Lösung von  $\text{KOH}$  Brom eintrug. Erfolgte keine Aufnahme von Brom mehr, so verdünnte man den erhaltenen Brei, erwärmte auf dem Wasserbade und tropfte vorsichtig (!) Brom zu, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagierte. Zum Einstellen dieser Titrierflüssigkeit diente eine Lösung von etwa 1 g Anilin in

100 cc. verdünnter Salzsäure. Es wurde bestimmt, wieviel Gramm Anilin von 10 cc. der Titrierlösung in Tribromanilin umgesetzt wurden. Folgende Reaktionen spielten sich hintereinander ab:



Bei kräftigem Umschütteln schied sich das Tribromanilin als schneeweiße Flocken aus, während die Lösung farblos blieb. Als Indikator diene das Brom selbst. Denn der erste Tropfen überschüssiges Brom verriet sich durch Gelbwerden der vorher farblosen Lösung.

Zunächst wurde die Löslichkeit des Anilins in reinem Wasser bei 25° bestimmt. Zur Trennung des Anilins von der Lösung wurde eine Saugflasche bis zum Rande des aufgesetzten Trichters in den Thermostaten versenkt. Von dem seitlichen Ansatzstücke der Saugflasche führte ein Glasrohr nach ausserhalb des Wassers. Die Filtration erfolgte durch ein 10-faches Filter. Doch musste man trotz dieser Massnahmen in einem warmen Zimmer arbeiten, weil sonst das Anilin bereits auf dem Filter aus der gesättigten Lösung ausfiel.

100 cc. der wässrigen Lösung enthielten bei 25°:

3.615 g 3.598 g 3.620 g 3.595 g 3.611 g

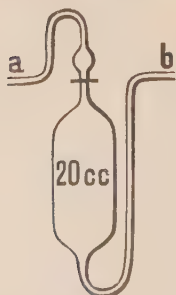
im Mittel 3.607 g Anilin.

Euler fand 3.61 g für dieselbe Temperatur. Zur Ermittlung der Löslichkeitsbeeinflussung durch anorganische Basen wurde zunächst zu Verteilungsversuchen geschritten. Als zweites Lösungsmittel diene Toluol. Als nächste Schwierigkeit ergab sich die quantitative Bestimmung des Anilins im Toluol. Die Titration versagte hier. Versuchte man das Toluol vom Anilin durch Abdestillieren zu trennen, so führte das übergehende Toluol auch erhebliche Mengen Anilin mit fort. Die Bestimmung der Brechungsquotienten von Toluol und Anilintoluolgemischen ergab zu kleine Unterschiede der Quotienten, um die Variationen des Gehalts

genau genug zu bestimmen. Mehr Erfolg versprach die Bestimmung der spezifischen Gewichte. Vorversuche ergaben folgende Werte für verschiedene Anilin-Toluolgemische, die bei 25° mit Wasser gesättigt waren, gemessen bei 25°:

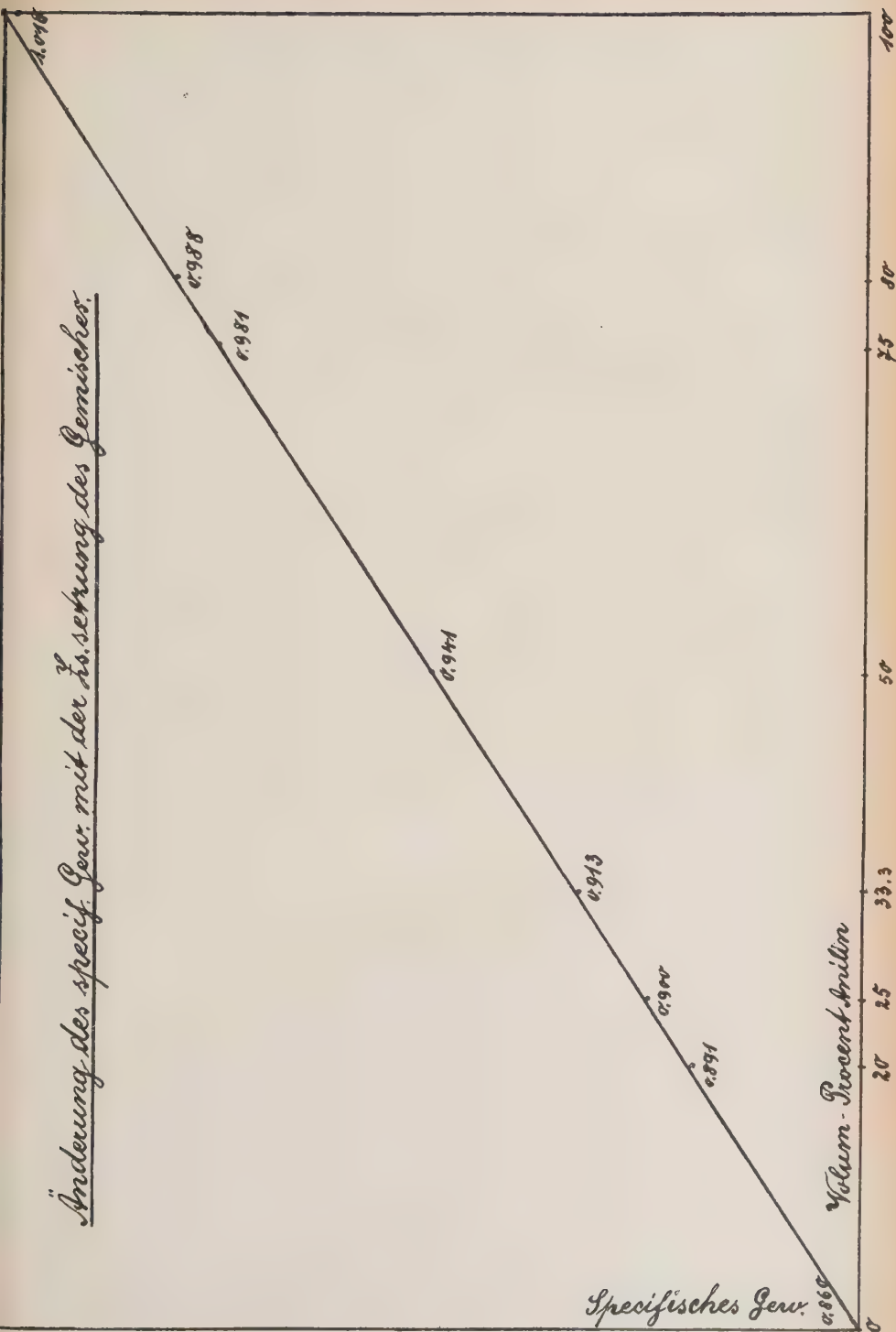
| Gehalt des Gemisches in Anilin | Volum-Procent an Toluol | Spec. Gewicht |
|--------------------------------|-------------------------|---------------|
| 0                              | 100                     | 0.860         |
| 20                             | 80                      | 0.891         |
| 25                             | 75                      | 0.900         |
| 33,3                           | 66,6                    | 0.913         |
| 50                             | 50                      | 0.941         |
| 75                             | 25                      | 0.981         |
| 80                             | 20                      | 0.988         |
| 100                            | 0                       | 1.018         |

Trägt man die Volumprocente Anilin als Abscissen, die spez. Gewichte als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so findet man, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit der Dichte des Gemisches von seiner Zusammensetzung anzeigt, bis zu 75 Vol.-Proz. geradlinig ansteigt, um dann ganz schwach von der Geraden nach unten abzuweichen. Da nur Gemische bis zu 50 Vol.-Proz. untersucht wurden, konnte man infolge des geradlinigen Anstiegs der Kurve den Gehalt des Gemisches an Anilin berechnen. Da ein Unterschied von einer Einheit in der 3. Dezimale der spez. Gewichte bereits einen Betrag von 0,6 Vol. % bedeutet, war besondere Sorgfalt in der Bestimmung der spez. Gewichte geboten. Für die leicht beweglichen Gemische war die gewöhnliche Form des Ostwald'schen Pyknometers unbrauchbar, da beim Herausheben desselben aus dem Wasser die Flüssigkeit stets auf der einen oder andern Seite ausfloss.



Bei nebenstehender Form war der Uebelstand beseitigt. Denn beim Herausheben aus dem Wasser wurde das Ende a heruntergedrückt resp. b gehoben; dann floss das Gemisch sofort von b zurück und stieg in die Kugel. Nach dem Abtrocknen von b wurde das Ende b sofort durch einen aufgeschliffenen Stöpsel verschlossen, ebenso a. Die kleine Aufblasung der Kapillare über

Änderung des specif. Gew. mit der  $\frac{V}{V}$  setzung des Gemisches.





der Marke<sup>1)</sup> erwies sich, abgesehen für Bestimmungen bei niedriger Temperatur, wo sich die Flüssigkeit im warmen Zimmer wieder ausdehnt, auch insofern als praktisch, weil kleine, beim Aufsaugen mitgerissene Bläschen dort zum Platzen gebracht wurden. Die genaue Einstellung geschah mittels eines zugespitzten Streichholzes, da Fliesspapier zu kräftig saugte. Auf ganz genaue Einstellung der Temperatur musste aufs peinlichste geachtet werden. Die Wägung des 20 cc. fassenden Pyknometers geschah mittels Substitutionsmethode.

Genauere Messungen ergaben für:

|                                  |         |                                |
|----------------------------------|---------|--------------------------------|
| Toluol                           | 0,86006 |                                |
| (mit H <sub>2</sub> O gesättigt) | 0,8612  | Mittel 0,8606 = s <sub>0</sub> |
|                                  | 0,8606  |                                |
|                                  | 0,8602  |                                |
| Toluol                           | 0,8612  | Mittel 0,8607                  |
| (rein)                           | 0,8606  |                                |
|                                  | 0,8602  |                                |
| Anilin (mit H <sub>2</sub> O)    | 1,0188  |                                |
| (ohne H <sub>2</sub> O)          | 1,0180  |                                |
|                                  | 0,9418  |                                |
| Anilin-Toluol (50%)              | 0,9404  | Mittel 0,9410                  |
| (mit H <sub>2</sub> O gesättigt) | 0,9410  |                                |

Aus dem gefundenen spez. Gewicht  $s$  lassen sich die Volumprocente Anilin berechnen nach der Formel;

$$\frac{100 (s - s_0)}{0,1610} \text{ Vol. } \%$$

Dann enthalten 100 cc. der Mischung:

$$\frac{100 (s - s_0) 1,018}{0,1610} \text{ g. Anilin}$$

Für jeden Versuch wurden zwei Flaschen vorbereitet. Es wurden stets 25 cc. des betreffenden Gemisches so hergestellt, dass die Volumprocente in die entsprechenden Gewichtsmengen Anilin resp. Toluol umgerechnet und genau in die

<sup>1)</sup> Auf diese Abänderung hat mich Herr College Dr. Paul Mueller freundlichst aufmerksam gemacht.

Flaschen eingewogen wurden. Dann setzte man 100 cc. der Salzlösung (in vereinzeltten Fällen auch andere Mengen) zu den 25 cc. Gemisch. Die Flaschen wurden innerhalb 2 Stunden wiederholt mit der Hand kräftig durchgeschüttelt. Stimmten sie nicht überein, so wurde der Versuch mit 2 neuen Flaschen angesetzt. Durch ein in die wässrige Lösung reichendes Rohr wurde diese aus der Flasche heraus gedrückt und filtriert, das Gemisch in ein Wägegläschen gegossen und rasch ins Pyknometer gebracht, um erhebliche Fehler durch Verdunsten von Toluol zu vermeiden. Untersucht wurde die Verteilung von Anilin zwischen Toluol und Wasser resp. Salzlösungen. Von Salzen kamen zur Anwendung  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KBO}_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Die Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.  
Toluol-Anilin-Wasser.

| Vol. %<br>Anilin: Toluol                     | 50:50          | 25:75          | 12,5:87,5        | 5,5:94,5         | 2,5:97,5         |
|----------------------------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| Spez.-Gew. n. d.                             | 0.9251         | 0.8927         | 0.8748           | 0.8661           | 0.8627           |
| Verteilg.                                    | 0.9264         | 0.8929         | 0.8725           | 0.8662           | 0.8627           |
| g. Anilin in<br>100 cc. Gemisch              | 41.26<br>42.08 | 20.66<br>20.79 | 9.363<br>7.891   | 3.844<br>3.896   | 1.686<br>1.686   |
| g. Anilin in<br>100 cc. $\text{H}_2\text{O}$ | 2.142<br>2.144 | 1.542<br>1.459 | 0.9470<br>0.7835 | 0.4508<br>0.4544 | 0.2164<br>0.2124 |
| Verteilgskoeff. $\frac{c_1}{c_2}$            | 19.26<br>19.62 | 13.4<br>13.4   | 9.89<br>10.07    | 8.54<br>8.57     | 7.80<br>7.97     |
| Mittel                                       | <b>19.44</b>   | <b>13.4</b>    | <b>9.98</b>      | <b>8.55</b>      | <b>7.88</b>      |
| $\sqrt{\frac{c_1}{c_2}}$                     | 2.99<br>3.20   | 2.94           | 3.22             | 4.37             | 6.00             |
| $\sqrt[3]{\frac{c_1}{c_2}}$                  | 1.18           | 1.47           | 1.84             | 3.11             | —                |
| <sup>1)</sup> K für $\frac{c_1}{c_2} = 5,7$  | 5.12           | 6.5            | 5.8              | 5.15             | —                |

<sup>1)</sup> Die Bedeutung dieser Konstanten wird später erklärt werden.

| Toluol-Anilin 0.1 N. $\frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$ |              |              |              |             |             |
|--------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| Vol.-Proc.                                             | 50:50        | 25:75        | 12.5:87.5    | 5.5:94.5    | 2.5:97.5    |
| s                                                      | 0.9263       | 0.8875       | 0.8727       | 0.8663      | 0.8629      |
|                                                        | 0.9332       | 0.8926       | 0.8751       | 0.8663      | 0.8629      |
| c <sub>1</sub>                                         | 42.033       | 17.407       | 7.993        | 3.946       | 1.814       |
|                                                        | 46.195       | 20.667       | 9.553        | 3.946       | 1.814       |
| c <sub>2</sub>                                         | 2.038        | 1.304        | 0.7340       | 0.4292      | 0.2052      |
|                                                        | 2.143        | 1.471        | 0.8946       | 0.4274      | 0.2063      |
| c <sub>1</sub>                                         | 20.62        | 13.35        | 10.89        | 9.20        | 8.83        |
| c <sub>2</sub>                                         | 21.55        | 14.05        | 10.68        | 9.23        | 8.79        |
| Mittel                                                 | <b>21.08</b> | <b>13.70</b> | <b>10.78</b> | <b>9.22</b> | <b>8.82</b> |

| Toluol-Anilin 0.1 N. $\text{KBO}_2$ |              |              |              |             |             |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| s                                   | 0.9257       | 0.8870       | 0.8748       | 0.8661      | 0.8627      |
|                                     | 0.9256       | 0.8870       | 0.8748       | 0.8662      | 0.8628      |
| c <sub>1</sub>                      | 41.626       | 17.078       | 9.338        | 3.831       | 1.687       |
|                                     | 41.602       | 17.078       | 9.338        | 3.882       | 1.751       |
| c <sub>2</sub>                      | 2.120        | 1.338        | 0.922        | 0.4440      | 0.2124      |
|                                     | 2.107        | 1.338        | 0.922        | 0.4483      | 0.2176      |
| c <sub>1</sub>                      | 19.74        | 12.76        | 10.13        | 8.63        | 7.92        |
| c <sub>2</sub>                      | 19.63        | 12.76        | 10.13        | 8.66        | 8.04        |
| Mittel                              | <b>19.68</b> | <b>12.76</b> | <b>10.13</b> | <b>8.64</b> | <b>7.98</b> |

| Toluol-Anilin $\frac{\text{Ba}(\text{OH})_2}{2}$ 0.1094 N. |              |              |              |             |             |
|------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| s                                                          | 0.9334       | 0.8929       | 0.8749       | 0.8663      | 0.8628      |
|                                                            | 0.9334       | 0.8928       | 0.8749       |             | 0.8628      |
| c <sub>1</sub>                                             | 46.524       | 20.832       | 9.414        | 3.959       | 1.726       |
|                                                            | 46.524       | 20.734       | 9.414        |             | 1.726       |
| c <sub>2</sub>                                             | 2.098        | 1.4625       | 0.8836       | 0.4292      | 0.2020      |
|                                                            | 2.115        | 1.4625       | 0.8793       |             | 0.2020      |
| c <sub>1</sub>                                             | 22.17        | 14.21        | 10.65        | 9.23        | 8.54        |
| c <sub>2</sub>                                             | 21.99        | 14.21        | 10.70        |             | 8.54        |
| Mittel                                                     | <b>22.08</b> | <b>14.21</b> | <b>10.67</b> | <b>9.23</b> | <b>8.54</b> |

| Toluol-Anilin $\frac{\text{Sr}(\text{OH})_2}{2}$ 0.1040 N. 1) 0.1044 N. 2) 0.1063 N. |        |        |           |           |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|
| s                                                                                    | 0.9333 | 0.8929 | 1) 0.8750 | 1) 0.8662 | 2) 0.8628 |
|                                                                                      | 0.9333 | 0.8928 | 0.8750    | 0.8663    |           |
| c <sub>1</sub>                                                                       | 46.448 | 20.832 | 9.465     | 3.958     | 1.751     |
|                                                                                      | 46.448 | 20.737 | 9.465     | 3.958     |           |
| c <sub>2</sub>                                                                       | 2.132  | 1.467  | 0.8793    | 0.4317    | 0.2037    |
|                                                                                      | 2.132  | 1.465  | 0.8793    | 0.4317    |           |
| $\frac{c_1}{c_2}$                                                                    | 21.78  | 14.20  | 10.76     | 9.17      | 8.6       |
|                                                                                      | 21.78  | 14.14  | 10.76     | 9.17      |           |
| Mittel                                                                               | 21.78  | 14.17  | 10.76     | 9.17      | 8.6       |

| Tolul-Anilin $\frac{\text{Ca}(\text{OH})_2}{2}$ 0.0400 N. |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| s                                                         | 0.9337 | 0.8925 | 8.8749 | 0.8662 | 0.8627 |
|                                                           | 0.9330 | 0.8925 | 0.8749 | 0.8662 | 0.8627 |
| c <sub>1</sub>                                            | 46.081 | 20.591 | 9.427  | 3.895  | 1.700  |
|                                                           | 46.295 | 20.591 | 9.427  | 3.895  | 1.700  |
| c <sub>2</sub>                                            | 2.202  | 1.510  | 0.9141 | 0.4422 | 0.2120 |
|                                                           | 2.205  | 1.510  | 0.9141 | 0.4402 | 0.2115 |
| $\frac{c_1}{c_2}$                                         | 20.92  | 13.63  | 10.31  | 8.81   | 8.02   |
|                                                           | 20.99  | 13.63  | 10.31  | 8.85   | 8.04   |
| Mittel                                                    | 20.95  | 13.63  | 10.31  | 8.83   | 8.03   |

Ferner wurde die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung des Anilins und der in obigen Tabellen vorkommenden Salze studiert. Zunächst wurden die Löslichkeiten dieser Salze bei 25° untersucht. Die Hydroxyde wurden mit HCl und Phenolphthalein, KBO<sub>2</sub> mit HCl und Methylorange als Indikator titriert. Bei letzterem wurde festgestellt, wieviel g. KBO<sub>2</sub> mit 10 cc. einer bekannten Salzsäure äquivalent waren. Bei Gegenwart von Anilin musste man dasselbe durch Kochen vertreiben, um mit



Verteilungskoeff. d. Äthyl- zwischen  
Salut Salzwasser

Volum. Procente Äthyl

$H_2O$

$K_2SO_4$

$K_2SO_4$

$H_2O$

50

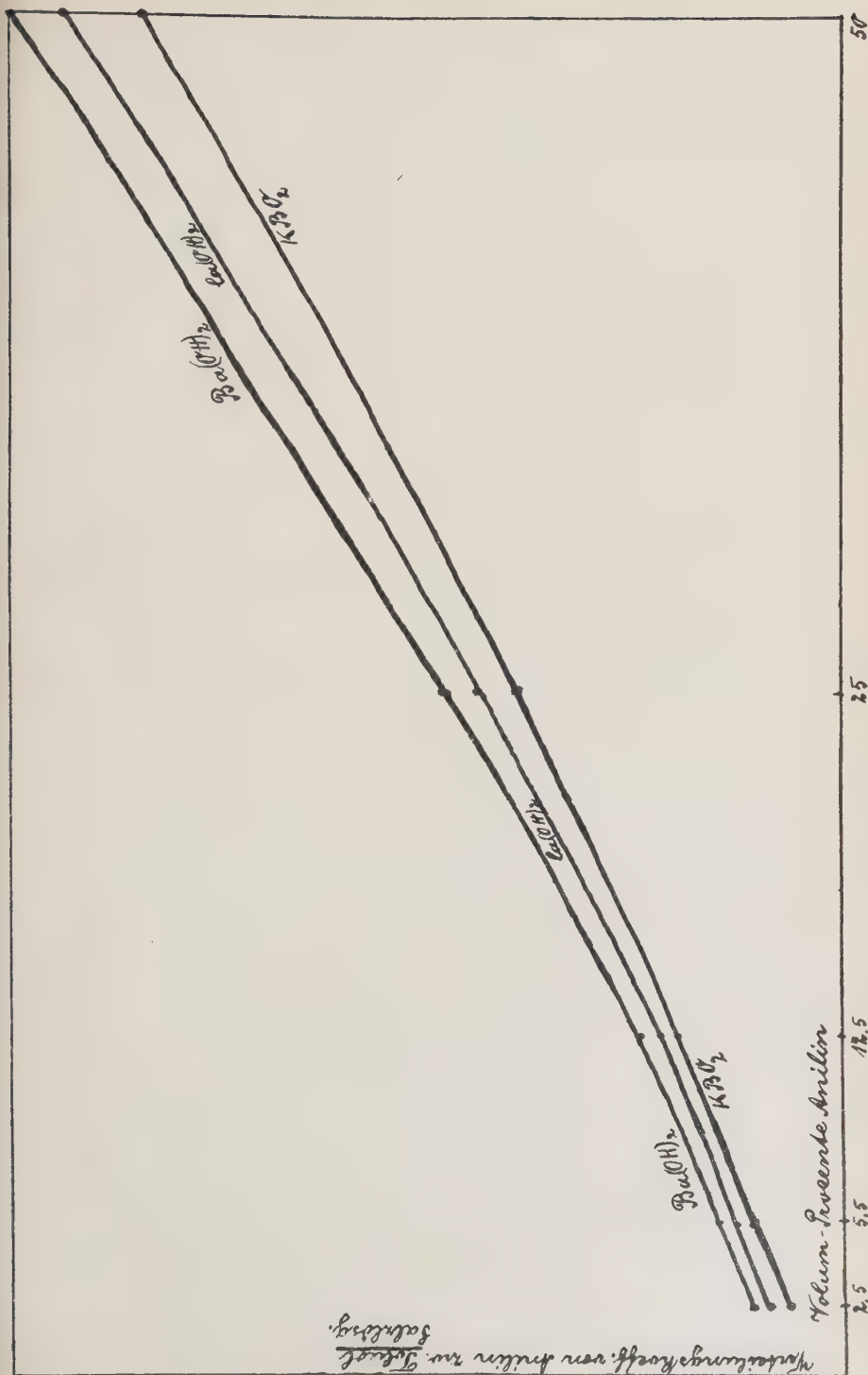
25

12.5

5.5

2.5

20 0.01 0.02 0.04 0.08 0.16 0.32 0.64 1.28 2.56 5.12 10.24 20.48 40.96 81.92 163.84 327.68 655.36 1310.72 2621.44 5242.88 10485.76 20971.52 41943.04 83886.08 167772.16 335544.32 671088.64 1342177.28 2684354.56 5368709.12 10737418.24 21474836.48 42949672.96 85899345.92 171798691.84 343597383.68 687194767.36 1374389534.72 2748779069.44 5497558138.88 10995116277.76 21990232555.52 43980465111.04 87960930222.08 175921860444.16 351843720888.32 703687441776.64 1407374883553.28 2814749767106.56 5629499534213.12 11258999068426.24 22517998136852.48 45035996273704.96 90071992547409.92 180143985094819.84 360287970189639.68 720575940379279.36 1441151880758558.72 2882303761517117.44 5764607523034234.88 11529215046068469.76 23058430092136939.52 46116860184273879.04 92233720368547758.08 184467440737095516.16 368934881474191032.32 737869762948382064.64 1475739525896764129.28 2951479051793528258.56 5902958103587056517.12 11805916207174113034.24 23611832414348226068.48 47223664828696452136.96 94447329657392904273.92 188894659314785808547.84 377789318629571617095.68 755578637259143234191.36 1511157274518286468382.72 3022314549036572936765.44 6044629098073145873530.88 12089258196146291747061.76 24178516392292583494123.52 48357032784585166988247.04 96714065569170333976494.08 193428131138340667952988.16 386856262276681335905976.32 773712524553362671811952.64 1547425049106725343623905.28 3094850098213450687247810.56 6189700196426901374495621.12 12379400392853802748991242.24 24758800785707605497982484.48 49517601571415210995964968.96 99035203142830421991929937.92 198070406285660843983859875.84 396140812571321687967719751.68 792281625142643375935439503.36 1584563250285286751870879006.72 3169126500570573503741758013.44 6338253001141147007483516026.88 12676506002282294014967032053.76 25353012004564588029934064107.52 50706024009129176059868128215.04 101412048018258352119736256430.08 202824096036516704239472512860.16 405648192073033408478945025720.32 811296384146066816957890051440.64 1622592768292133633915780102881.28 3245185536584267267831560205762.56 6490371073168534535663120411525.12 12980742146337069071326240823050.24 25961484292674138142652481646100.48 51922968585348276285304963292200.96 103845937170696552570609926584401.92 207691874341393105141219853168803.84 415383748682786210282439706337607.68 830767497365572420564879412675215.36 1661534994731144841129758825350430.72 3323069989462289682259517650700861.44 6646139978924579364519035301401722.88 13292279957849158729038070602803445.76 26584559915698317458076141205606891.52 53169119831396634916152282411213783.04 106338239662793269832304564822427566.08 212676479325586539664609129644855132.16 425352958651173079329218259289710264.32 850705917302346158658436518579420528.64 1701411834604692317316873037158841057.28 3402823669209384634633746074317682114.56 6805647338418769269267492148635364229.12 13611294676837538538534984297270728458.24 27222589353675077077069968594541456916.48 54445178707350154154139937189082913832.96 108890357414700308308279874378165827665.92 217780714829400616616559748756331655331.84 435561429658801233233119497512663310663.68 871122859317602466466238995025326621327.36 1742245718635204932932477990050653242654.72 3484491437270409865864955980101306485309.44 6968982874540819731729911960202612970618.88 13937965749081639463459823920405225941237.76 27875931498163278926919647840810451882475.52 55751862996326557853839295681620903764951.04 111503725992653115707678591363241807529902.08 223007451985306231415357182726483615059804.16 446014903970612462830714365452967230119608.32 89202980794122492566142873090593446023921.64 178405961588244985132285746181186892047843.28 35681192317648997026457149236237378409568.64 71362384635297994052914298472474756819137.28 142724769270595988105828596944949513638274.56 285449538541191976211657193889899027276549.12 57089907708238395242331438777979805455309.84 114179815416476790484662877555959610910619.68 228359630832953580969325755111919221821239.36 456719261665907161938651510223838443642478.72 913438523331814323877303020447676887284957.44 1826877046663628647754606040895353774569914.88 3653754093327257295509212081790707549139829.76 7307508186654514591018424163581415098279659.52 14615016373309029182036848327162830196559319.04 29230032746618058364073696654325660393118638.08 58460065493236116728147393308651320786237276.16 116920130986472233456294786617302641572474552.32 233840261972944466912589573234605283144949104.64 467680523945888933825179146469210566289898209.28 935361047891777867650358292938421132579796418.56 1870722095783555735300716585876842265159592837.12 3741444191567111470601433171753684530319185674.24 7482888383134222941202866343507369060638371348.48 14965776766268445882405732687014738121276742696.96 29931553532536891764811465374029476242553485393.92 59863107065073783529622930748058952485106970787.84 119726214130147567059245861496117904970213941575.68 239452428260295134118491722992235809940427883151.36 478904856520590268236983445984471619880855766302.72 957809713041180536473966891968943239761711532605.44 1915619426082361072947933783937886479523423065210.88 3831238852164722145895867567875772959046846130421.76 7662477704329444291791735135751545918093692260843.52 15324955408658888583583470271503091836187384521687.04 30649910817317777167166940543006183672374769043374.08 61299821634635554334333881086012367344749538086748.16 122599643269271108668667762172024734689499076173496.32 245199286538542217337335524344049469378998152346992.64 490398573077084434674671048688098938757996304693985.28 980797146154168869349342097376197877515992609387970.56 1961594292308337738698684194752395755031985218775941.12 3923188584616675477397368389504791510063970437551882.24 7846377169233350954794736779009583020127940875103764.48 15692754338466701909589473558019166040255881750207528.96 31385508676933403819178947116038332080511763500415057.92 62771017353866807638357894232076664161023527000830115.84 125542034707733615276715788464153328322047054001660231.68 251084069415467230553431576928306656644094108003320463.36 502168138830934461106863153856613313288188216006640926.72 1004336277661868922213726307713226626576376432013281853.44 2008672555323737844427452615426453253152752864026563706.88 4017345110647475688854905230852906506305505728053127413.76 8034690221294951377709810461705813012611011456106254827.52 16069380442589902755419620923411626025222022912212509655.04 32138760885179805510839241846823252050444045824425019310.08 64277521770359611021678483693646504100888091648850038620.16 128555043540719222043356967387293008201776183297700077240.32 257110087081438444086713934774586016403552366595400154480.64 514220174162876888173427869549172032807104733190800308961.28 1028440348325753776346855739098344065614209466381600617922.56 2056880696651507552693711478196688131228418932763201235845.12 4113761393303015105387422956393376262456837865526402471690.24 8227522786606030210774845912786752524913675731052804943380.48 16455045573212060421549691825573505049827351462105609886760.96 32910091146424120843099383651147010099654702924211219773521.92 65820182292848241686198767302294020199309405848422439547043.84 131640364585696483372397534604588040398618811696844879094087.68 263280729171392966744795069209176080797237623393689758188175.36 526561458342785933489590138418352161594475246787379516376350.72 1053122916685571866979180276836704323188950493574759032752701.44 2106245833371143733958360553673408646377900987149518065505402.88 4212491666742287467916721107346817292755801974299036131010805.76 8424983333484574935833442214693634585511603948598072262021611.52 16849966666969149871666884429387269171023207897196144524043223.04 33699933333938299743333768858774538342046415794392289048086446.08 67399866667876599486667537717549076684092831588784578096172892.16 134799733335753198973335075435098153368185663177569156192345784.32 269599466671506397946670150870196306736371326355138312384691568.64 539198933343012795893340301740392613472742652710276624769383137.28 1078397866686025591786680603480785226945485305420553249538766274.56 2156795733372051183573361206961570453890970610841106499077532549.12 4313591466744102367146722413923140907781941221682212998155065098.24 8627182933488204734293444827846281815563882443364425996310130196.48 17254365866976409468586889655692563631127764886728851992620260392.96 34508731733952818937173779311385127262255529773457703985240520785.92 69017463467905637874347558622770254524511059546915407970481041571.84 138034926935811275748695117245540509049022119093830815940962083143.68 276069853871622551497390234491081018098044238187661631881924166287.36 552139707743245102994780468982162036196088476375323263763848332574.72 1104279415486490205989560937964324072392176952750646527527696665149.44 2208558830972980411979121875928648144784353905501293055055393330298.88 4417117661945960823958243751857296289568707811002586110110786660597.76 8834235323891921647916487503714592579137415622005172220221573321195.52 17668470647783843295832975007429185158274831244010344440443146642391.04 35336941295567686591665950014858370316549662488020688880886293284782.08 70673882591135373183331900029716740633099324976041377761772586569564.16 141347765182270746366663800059433481266198649952082755523545173139128.32 282695530364541492733327600118866962532397299904165511047090346278256.64 565391060729082985466655200237733925064794599808331022094180692556513.28 1130782121458165970933310400475467850129589199616662044188361385113026.56 2261564242916331941866620800950935700259178399233324088376722770226053.12 4523128485832663883733241601901871400518356798466648176753445540452106.24 9046256971665327767466483203803742801036713596933296353506891080904212.48 18092513943330655534932966407607485602073427193866592707013782161808424.96 36185027886661311069865932815214971204146854387733185414027564323616849.92 72370055773322622139731865630429942408293708775466370828055128647233699.84 144740111546645244279463731260859884816587417550932741656110257294467399.68 289480223093290488558927462521719769633174835101865483312220514588934799.36 578960446186580977117854925043439539266349670203730966624441029177869598.72 1157920892373161954235709850086879078532699340407461933248882058355739197.44 2315841784746323908471419700173758157065398680814923866497764116711478394.88 4631683569492647816942839400347516314130797361629847732995528233422956789.76 9263367138985295633885678800695032628261594723259695465991056466845913579.52 18526734277970591267771357601390065256523189446519390931982112933691827159.04 37053468555941182535542715202780130513046378893038781863964225867383654318.08 74106937111882365071085430405560261026092757786077563727928451734767308636.16 148213874223764730142170860811120522052185515572155127455856903469534617272.32 296427748447529460284341721622241044104371031144310254911713806939069234544.64 592855496895058920568683443244482088208742062288620509823427613878138469089.28 1185710993790117841137366886488964176417484124577241019646855227756276938178.56 2371421987580235682274733772977928352834968249154482039293710455512553876357.12 4742843975160471364549467545955856705669936498308964078587420911025107752714.24 9485687950320942729098935091911713411339872996617928157174841822050215505428.48 18971375900641885458197870183823426822679745993235856314349683644100431010856.96 37942751801283770916395740367646853645359491986471712628699367288200862021713.92 75885503602567541832791480735293707290718983972943425257398734576401724043427.84 151771007205135083665582961470587414581437967945886850514797469152803448086855.68 303542014410270167331165922941174829162875935891773701029594938305606896173711.36 607084028820540334662331845882349658325751871783547402059189876611213792347422.72 1214168057641080669324663691764699316651503743567094804118379753222427584694845.44 242833611528216133864932738352939863



Kurvenbild zu Tabelle I. (Fortsetzung)



Methylorange titrieren zu können,  $K_2SO_4$  wurde als solches in einem Platintiegel zur Trockene verdampft, gegläht und gewogen. Anfangs erschien es ganz aussichtslos, die Lösungen so zu filtrieren, dass weder die Kohlensäure der Luft mit denselben in Berührung kam, noch auch das überschüssige Anilin quantitativ zurückblieb. Die benutzte Filtriervorrichtung gestattete ein Filtrieren der Lösung beim Aufsaugen in die Pipette. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Anilin erzielte ich kein Absetzen der Anilintröpfchen, sodass ich beim Aufsaugen der Lösung stets Anilintröpfchen in die Pipette bekam. Diese Schwierigkeit wurde erst gehoben, als ich an Anilin gerade gesättigte Lösungen mit den betreffenden Salzen im Ueberschuss versetzte und schüttelte. Beim  $K_2SO_4$  musste die Anilininlösung erst entsprechend verdünnt werden, nachdem in einem ersten Versuche annähernd die durch  $K_2SO_4$  verdrängte Anilinmenge bestimmt worden war. Die wenigen Anilintröpfchen setzten sich dann ziemlich rasch ab, sodass in der Mitte des Gefässes die Lösung klar war. Schliesslich wurde noch eine andere Filtriermethode erprobt, von deren Verwirklichung ich mich zwar überzeugen, die ich aber für meine Arbeit nicht mehr ausnützen konnte. Dieselbe beruht einfach auf einer Heberwirkung. Ein dünnes Glasrohr (weil sonst beim Ansaugen die Flüssigkeit an der Biegung nicht die ganze Röhre erfüllt) von -Form wird an seinem kürzeren Ende leicht mit Filtrierpapier verstopft und in die Flasche mit der Lösung eingeführt. Man saugt am andern Ende leicht an, bis die Heberwirkung eingetreten ist. Jetzt wird das längere Rohrende in diejenige Flasche eingeführt, welche die filtrierte Lösung aufnehmen soll, und die ganze Vorrichtung in den Thermostaten gesetzt, sodass auch das Filtrierrohr vom Wasser überdeckt ist. Am einfachsten verwendet man Saugflaschen, deren seitliche Ansatzstücke natürlich mit der Aussenluft in Verbindung stehen. Die Filtration geht zwar sehr langsam, vermeidet aber die oben erwähnten Uebelstände. In Tabelle II ist in Mol ausgedrückt

$L_0$  = Löslichkeit des Anilins in reinem Wasser,

$L$  = Löslichkeit des Anilins in gesättigter Salzlösung,

$l_0$  = Löslichkeit der Salze in reinem Wasser,

$l$  = Löslichkeit der Salze in gesättigter Anilininlösung.

Es würde also bedeuten

$\frac{L_0 - L}{l \cdot L_0}$  die relative Löslichkeitserniedrigung des Anilins, redu-

ziert von  $l$  auf ein Aequivalent Salz und entsprechend  $\frac{l_0 - l}{L \cdot l_0}$

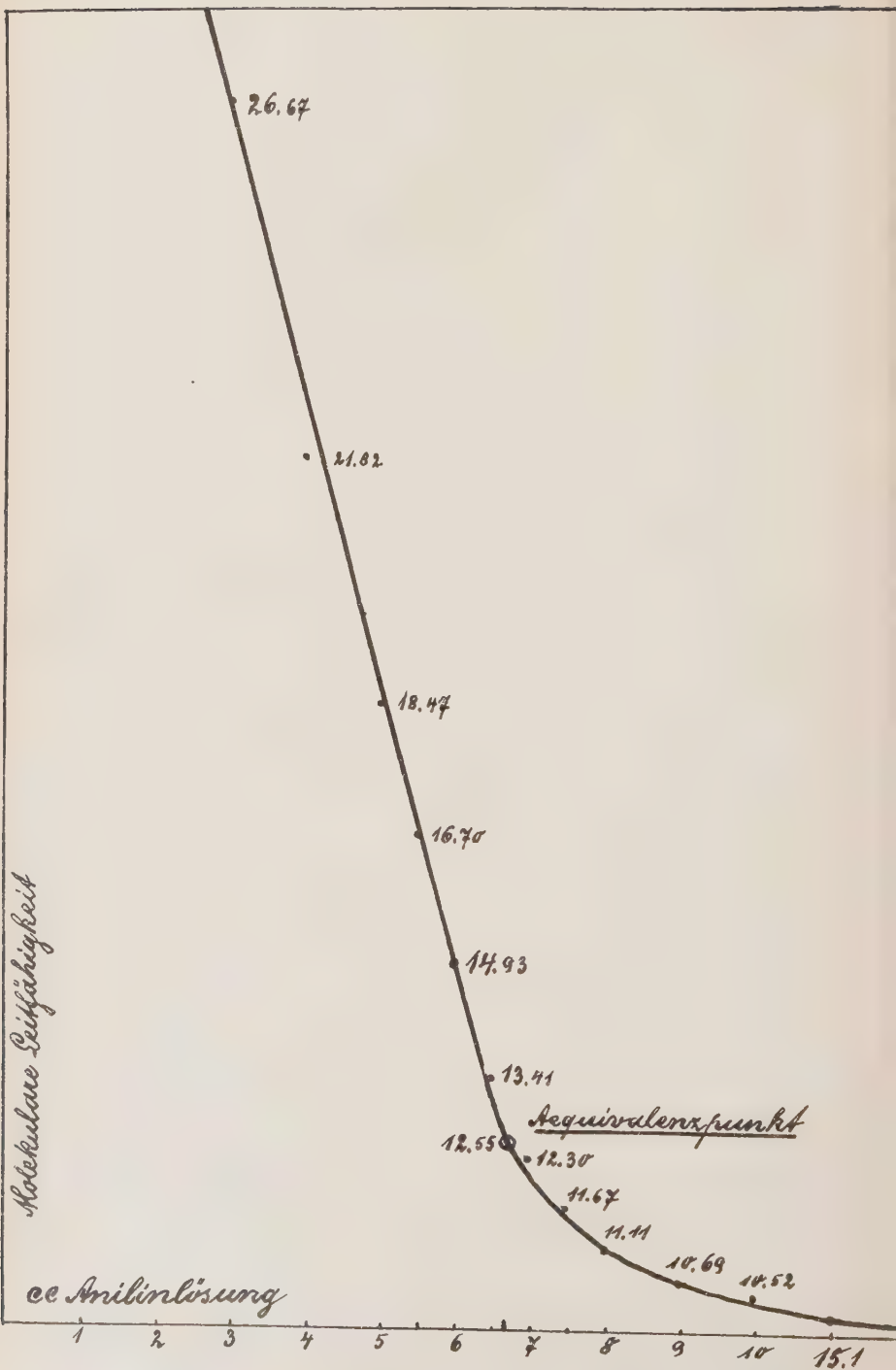
die relative Löslichkeitserniedrigung des Salzes, verursacht durch  $1$  (statt  $L_0$ ) Aequivalente Anilin.

Tabelle II.  
Verdrängung  
des Anilins ( $L_0 = 0.3877$  Mol.) der Salze.

| Salz                           | $l_0$   | $L$    | $L_0 - L$ | $\frac{L_0 - L}{l \cdot L_0}$ | $l$    | $l_0 - l$ | $\frac{l_0 - l}{L \cdot l_0}$ | $\frac{L_0 - L}{l_0 - l}$ |
|--------------------------------|---------|--------|-----------|-------------------------------|--------|-----------|-------------------------------|---------------------------|
| KBO <sub>2</sub>               | 0.5610  | 0.3541 | 0.0336    | 0.154                         | 0.5582 | 0.0280    | 0.141                         | 1.195                     |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.3410  | 0.1992 | 0.1885    | 0.406                         | 1.1953 | 0.1457    | 0.545                         | 1.295                     |
| Ba(OH) <sub>2</sub>            | 0.5507  | 0.2980 | 0.0897    | 0.484                         | 0.4777 | 0.0730    | 0.445                         | 1.230                     |
| Sr(OH) <sub>2</sub>            | 0.1639  | 0.3590 | 0.0287    | 0.526                         | 0.1403 | 0.0236    | 0.401                         | 1.220                     |
| Ca(OH) <sub>2</sub>            | 0.04235 | 0.3791 | 0.0088    | 0.645                         | 0.0352 | 0.00715   | 0.446                         | 1.230                     |

Nunmehr sollten o- und p-Toluidin denselben Untersuchungen unterworfen werden. Die Titration durch Bromierung in schwefelsaurer Lösung versagte hier vollständig, da ein allmählicher Farbenübergang von Rosa in Gelb eintrat, unter gleichzeitigem Opalescieren der Lösung. Zurücktitrieren von im Ueberschuss zugesetztem Brom führte ebensowenig zum Ziel. Es stellte sich auch heraus, dass die Bromierung von der Konzentration der zugesetzten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abhing. Die Bestimmung als salzsaures Salz hatte sich bereits beim Anilin als aussichtslos erwiesen. Auch die von Böttger (30) ausgearbeitete Methode mittels Elektrometers als Indikator war für die vorliegenden Zwecke zu ungenau, wegen der Hydrolyse, die den Potentialsprung unscharf macht.





*Kurvenbild zu Tabelle III.*

Ich untersuchte daher an einer Anilinlösung, welche Aenderung der molekularen Leitfähigkeit  $\mu$  (Ordinaten) eintrat, wenn man zu einer bestimmten Salzsäuremenge (stets  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. in 810 cc.) allmählich Anilinlösung von bekanntem Gehalt aus einer Bürette zutropfen lässt (cc. Anilinlösung-Abscisse). Diese Aenderung zeigen die folgenden beiden Tabellen an.

Tabelle III.

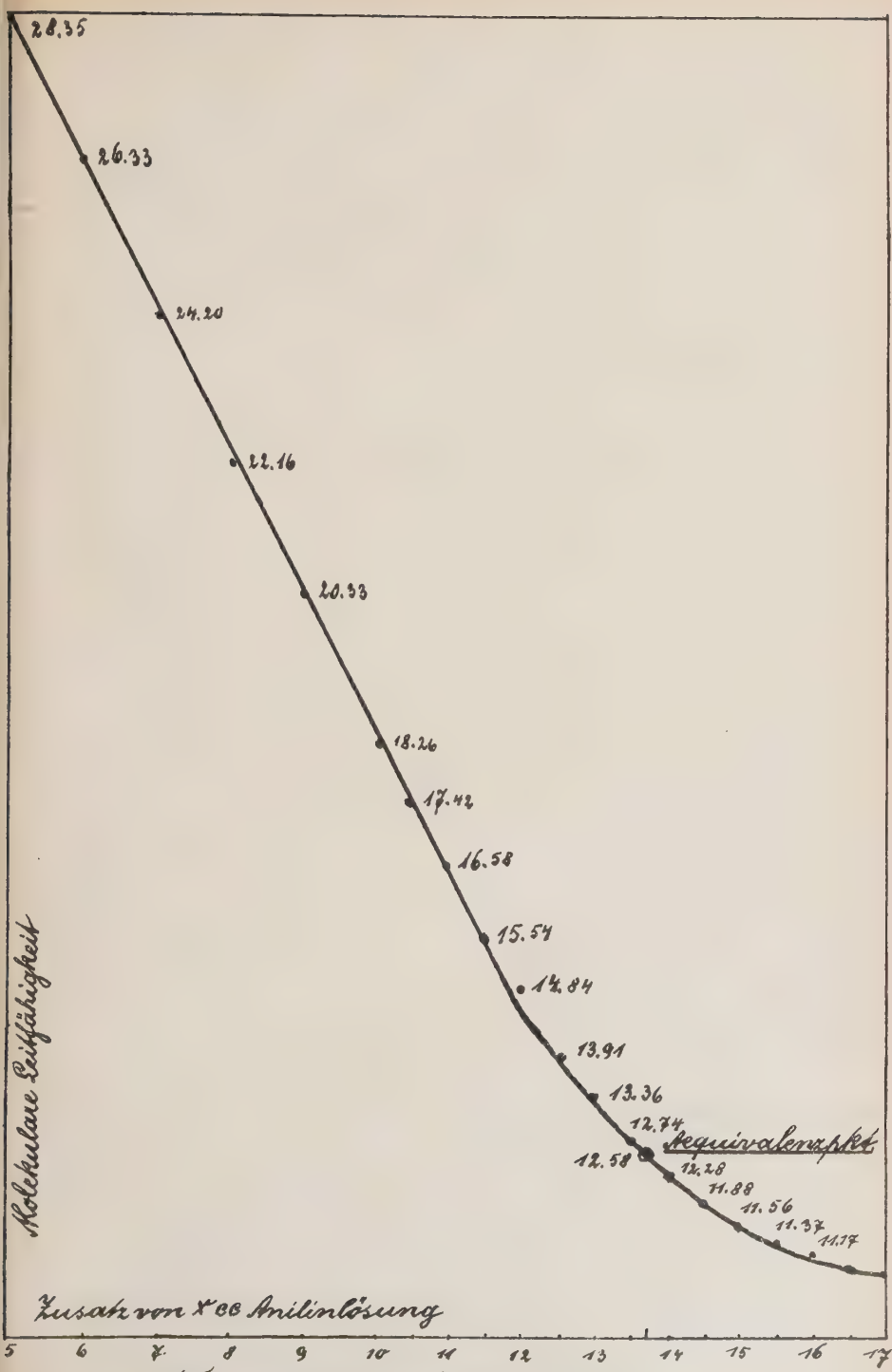
|                                                   | $\frac{a}{b \cdot R} \cdot 10^6$ | $K \cdot 10^6$ | $\varphi \cdot 10^{-1}$ | $10\mu$ |        |
|---------------------------------------------------|----------------------------------|----------------|-------------------------|---------|--------|
| $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol<br>HCl in 810 cc        | 9326                             | 12320          | 3131 cc                 | 38.55   |        |
| Zusatz von x cc Anilinlösung (3.596 g in 100 cc). | 1 cc                             | 8399           | 11050                   | 3135    | 34.66  |
|                                                   | 2                                | 7467           | 9828                    | 3139    | 30.85  |
|                                                   | 3                                | 6448           | 8487                    | 3142    | 26.67  |
|                                                   | 4                                | 5230           | 6887                    | 3176    | 21.82  |
|                                                   | 5                                | 4454           | 5862                    | 3150    | 18.47  |
|                                                   | 5.5                              | 4026           | 5299                    | 3152    | 16.70  |
|                                                   | 6.0                              | 3596           | 4733                    | 3154    | 14.93  |
|                                                   | 6.5                              | 3228           | 4249                    | 3156    | 31.41  |
|                                                   | 6.7                              | 3021           | 3976                    | 3157    | 12.55! |
|                                                   | 7.0                              | 2959           | 3895                    | 3158    | 12.30  |
|                                                   | 7.5                              | 2789           | 3671                    | 3160    | 11.67  |
|                                                   | 8.0                              | 2670           | 3514                    | 3162    | 11.11  |
|                                                   | 9                                | 2565           | 3376                    | 3166    | 10.69  |
|                                                   | 10                               | 2521           | 3318                    | 3170    | 10.52  |
|                                                   | 15.1                             | 2440           | 3250                    | 3189    | 10.24  |
|                                                   | 20                               | 2402           | 3162                    | 3208    | 10.14  |
|                                                   | 30                               | 2361           | 3108                    | 3247    | 10.09  |
|                                                   | 55                               | 2292           | 3017                    | 3422    | 10.08  |
|                                                   | 85                               | 2211           | 2910                    | 3460    | 10.07  |
|                                                   | 110                              | 2101           | 2765                    | 3556    | 10.06  |

Tabelle IV.

|                                            | $\frac{a}{b \cdot R} \cdot 10^6$ | $K \cdot 10^6$ | $\psi \cdot 10^{-1}$ | $10 \mu$ |
|--------------------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------------|----------|
| $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol<br>HCl in 810 cc | 9362                             | 12320          | 3131                 | 38.55    |
| 1 cc                                       | 8872                             | 11680          | 3135                 | 36.60    |
| 2                                          | 8325                             | 10960          | 3139                 | 34.39    |
| 3                                          | 7775                             | 10000          | 3142                 | 32.16    |
| 4                                          | 7318                             | 9632           | 3146                 | 30.31    |
| 5                                          | 6863                             | 8998           | 3150                 | 28.35    |
| 6                                          | 6344                             | 8350           | 3154                 | 26.33    |
| 7                                          | 5822                             | 7663           | 3158                 | 24.20    |
| 8                                          | 5324                             | 7003           | 3162                 | 22.16    |
| 9                                          | 4880                             | 6423           | 3166                 | 20.33    |
| 10                                         | 4378                             | 5762           | 3170                 | 18.26    |
| 10.5                                       | 4172                             | 5491           | 3172                 | 17.42    |
| 10.0                                       | 3961                             | 5213           | 3174                 | 16.58    |
| 11.5                                       | 3720                             | 4896           | 3176                 | 15.54    |
| 12.0                                       | 3541                             | 4661           | 3177                 | 14.84    |
| 13.0                                       | 3325                             | 4376           | 3179                 | 13.91    |
| 12.5                                       | 3191                             | 4200           | 3181                 | 13.36    |
| 13.5                                       | 3040                             | 4001           | 3183                 | 12.74    |
| 13.7                                       | 3001                             | 3950           | 3184                 | 12.58!   |
| 14.0                                       | 2928                             | 3854           | 3185                 | 12.28    |
| 14.5                                       | 2832                             | 3727           | 3187                 | 11.88    |
| 15.0                                       | 2755                             | 3626           | 3189                 | 11.56    |
| 15.5                                       | 2701                             | 3555           | 3191                 | 11.37    |
| 16.0                                       | 2657                             | 3497           | 3193                 | 11.17    |
| 16.5                                       | 2614                             | 3434           | 3195                 | 10.97    |
| 17.0                                       | 2593                             | 3413           | 3197                 | 10.91    |
| 18                                         | 2548                             | 3354           | 3201                 | 10.73    |
| 19                                         | 2513                             | 3308           | 3204                 | 10.60    |
| 20                                         | 2486                             | 3372           | 3208                 | 10.50    |
| 25                                         | 2422                             | 3188           | 3228                 | 10.27    |
| 30                                         | 2389                             | 3144           | 3247                 | 10.21    |
| 40                                         | 2345                             | 3086           | 3286                 | 10.14    |
| 50                                         | 2314                             | 3045           | 3324                 | 10.12    |
| 100                                        | 2183                             | 2873           | 3359                 | 10.11    |

Zusatz von x cc Anilinfö-  
sung (1.754 g in 100 cc).

\*) Die durch Unterstreichung und Ausrufungszeichen markierten Ziffern bedeuten jenen Punkt, wo gerade äquivalente Mengen HCl und Anilin (in unserm Falle stets  $2.857 \cdot 10^{-3}$  Mol) im Leihfähigkeitsgefäß sich befinden. Dieser Punkt soll künftig als „Äquivalenzpunkt“ bezeichnet werden.



Kurvenbild zu Tabelle IV.



Infolge der Hydrolyse biegen die erhaltenen Kurven vor dem anfangs gradlinigen Abfall noch vor dem Aequivalenzpunkte leicht konvex gegen die X-Axe ab. Die nahe Uebereinstimmung von  $\mu$  am Aequivalenzpunkte in Tabelle III und IV ( $\mu = 12.55$  resp. 12.58) führte zu folgendem Gedanken:

Fügt man zu einer in sämtlichen Fällen gleichen Menge HCl<sup>1)</sup> die aequivalente Menge Anilin, so erhält man nach Verdünnung auf ein stets **bestimmtes** Volumen auch stets **dieselbe** Leitfähigkeit. Die nächste Aufgabe bestand also darin, die molekulare **Leitfähigkeit** festzustellen, die eintrat, wenn ich zu  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. HCl gerade  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. Anilin zulaufen liess und dann auf **1050 cc.** Gesamtvolumen verdünnte.

Zu diesem Zweck liess ich (Tab. V.) zu  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. HCl in 810 cc. Wasser eine stark verdünnte Anilinlösung (1 g. im Liter) zulaufen und zwar bis zu dem berechneten aequivalenten Zusatz von 240.8 cc. ( $= 2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. Anilin). Man erhielt die molekulare Leitfähigkeit  $\mu_{240.8}^2 = 12.84 \cdot 10^{-1}$

bei einem Gesamtvolum von 1050. 8 cc.

Dieser Versuch wurde mit stärkeren Anilinlösungen (20 g. im Liter in Tab. VI und 30 g. im Liter in Tab. VII) wiederholt. Hierbei war der Aequivalenzpunkt bereits erreicht bei einem Volum von 810 cc. HCl + 12.04 cc. Anilinlösung resp. 810 cc. HCl + 8.07 cc. Anilinlösung. Daher musste man erst die entsprechende Menge Wasser zusetzen, um die molekulare Leitfähigkeit bei dem Gesamtvolum 1050 cc. zu messen.

Wie aus Tabelle V—VII hervorgeht, tritt in der Tat stets dieselbe molekulare Leitfähigkeit von  $12.84 \cdot 10^{-1}$  ein, wenn je  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. HCl und Anilin sich im Leitfähigkeitsgefäss befinden.

<sup>1)</sup> Diese bestimmte Menge HCl + aequivalente Menge Anilin war in sämtlichen Versuchen je  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol.

<sup>2)</sup> Der Index von  $\mu$  soll stets andeuten, wieviel cc. der Anilinlösung insgesamt dem Leitfähigkeitsgefäss zugeführt worden sind.

Tabelle V.

1 g Anilin im Liter der Lösung.

|                                             | $\frac{a}{bR} \cdot 10^6$ | $K \cdot 10^6$ | $\varphi \cdot 10^{-1}$ | $10 \mu$ |        |
|---------------------------------------------|---------------------------|----------------|-------------------------|----------|--------|
| 2.587·10 <sup>-3</sup> Mol<br>HCl in 810 cc | 9342                      | 12330          | 3131                    | 38.59    |        |
| Zusatz von insgesamt<br>x cc Anilinlösung.  | 50 cc                     | 7453           | 9833                    | 3324     | 32.69  |
|                                             | 100                       | 5781           | 7628                    | 3509     | 26.77  |
|                                             | 150                       | 4341           | 5714                    | 3636     | 20.72  |
|                                             | 200                       | 3104           | 4095                    | 3904     | 15.99  |
|                                             | ! 240.8                   | 2397           | 3163                    | 4062     | 12.84! |

1050.8 cc Gesamtvolum.

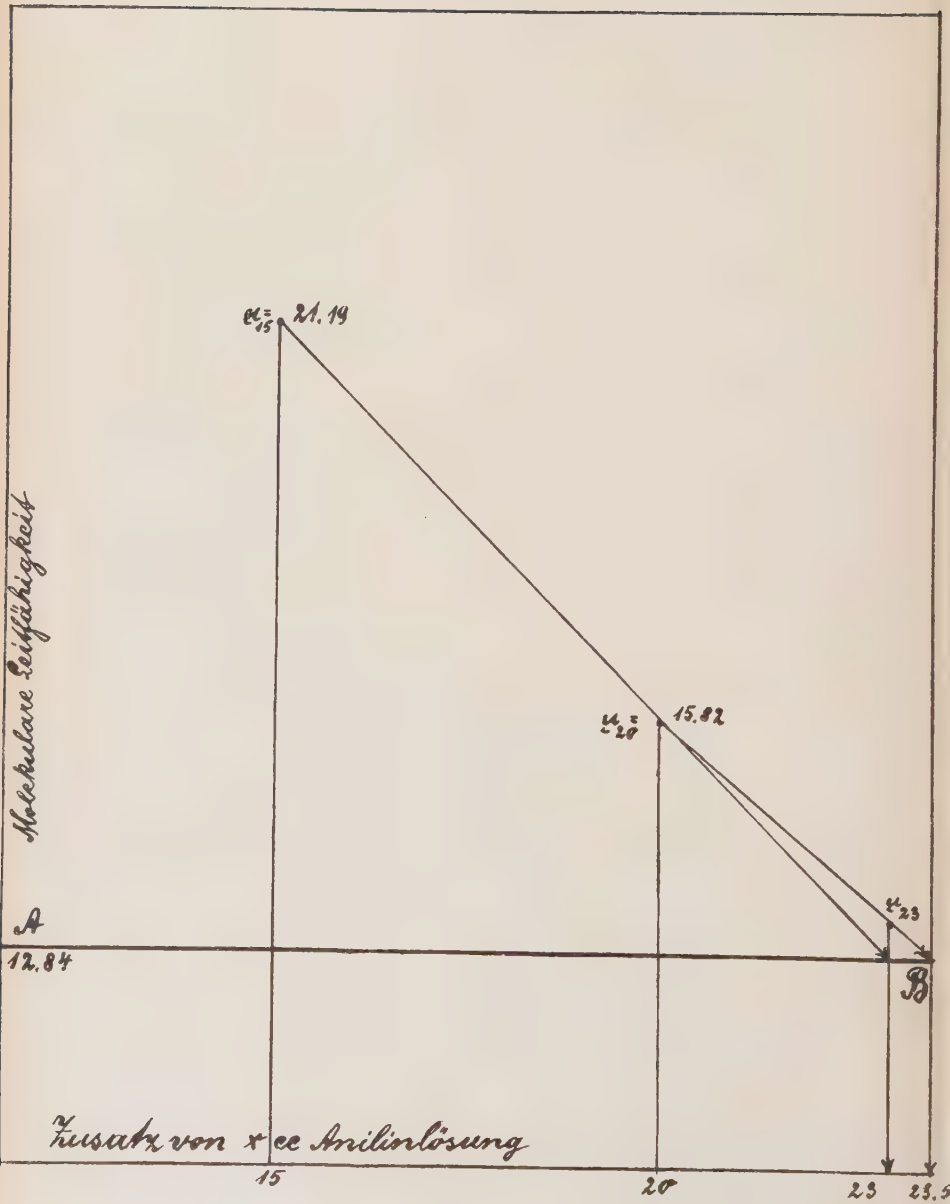
Tabelle VI.

20 g Anilin im Liter.

| HCl<br>810 cc |         | 9362 | 12350 | 3131 | 38.68  |
|---------------|---------|------|-------|------|--------|
| cc Wasser {   | 5 cc    | 6476 | 8544  | 3150 | 26.92  |
|               | 10      | 3765 | 4967  | 3170 | 15.74  |
|               | 11      | 3330 | 4393  | 3174 | 13.94  |
|               | 12      | 2980 | 3932  | 3177 | 13.50  |
|               | 100     | 2690 | 3549  | 3564 | 12.65  |
|               | 100     | 2472 | 3268  | 3950 | 12.86  |
|               | 28      | 2401 | 3168  | 4059 | 12.88  |
|               | ! 12.04 | 2399 | 3165  | 4059 | 12.84! |
|               |         |      |       |      |        |

1050.04 cc Gesamtvolum.





*Zeichnung zu Tabelle VIII.*

Tabelle VII.  
30 g Anilin im Liter.

|                         |       | $\frac{a}{b.R} \cdot 10^6$ | $K \cdot 10^6$ | $\varphi \cdot 10^{-1}$ | $10 \mu$ |
|-------------------------|-------|----------------------------|----------------|-------------------------|----------|
| HCl                     |       |                            |                |                         |          |
| 810 cc                  |       | 9345                       | 12330          | 3131                    | 38.60    |
| Zusatz von x cc Anilin- | 5 cc  | 5117                       | 6751           | 3150                    | 21.27    |
|                         | 6     | 4329                       | 5711           | 3154                    | 18.01    |
|                         | 7     | 3587                       | 4732           | 3158                    | 14.60    |
|                         | 7.5   | 3287                       | 4337           | 3160                    | 13.70    |
|                         | 8.0   | 3031                       | 3998           | 3162                    | 12.64    |
| cc Wasser               | 100   | 2723                       | 3593           | 3548                    | 12.75    |
|                         | 100   | 2774                       | 3264           | 3935                    | 12.84    |
|                         | 32    | 2414                       | 3185           | 4059                    | 12.92    |
|                         | 8.03  | 2407                       | 3176           | 4059                    | 12.89    |
| lsg.                    | 18.07 | 2399                       | 3165           | 4059                    | 12.84!   |

1050.07 cc Gesamtvolum.

Tabelle VIII.  
Anilinmenge unbekannt.

| HCl                        |      | 9361 | 12350 | 3131 | 38.67  |
|----------------------------|------|------|-------|------|--------|
| 810 cc                     |      |      |       |      |        |
| Zusatz von x cc Anilinlsg. | 5    | 7888 | 10410 | 3150 | 32.79  |
|                            | 10.1 | 6407 | 8453  | 3170 | 26.79  |
|                            | 15   | 5037 | 6664  | 3189 | 21.19  |
|                            | 20   | 3738 | 4932  | 3208 | 15.82  |
|                            | 23   | 3114 | 4108  | 3220 | 13.23  |
|                            | 23.5 | 3030 | 3998  | 3222 | 12.88  |
| 216cc Wasser               |      | 2453 | 3236  | 4057 | 13.13  |
|                            | 23.8 | 2415 | 3186  | 4058 | 12.93  |
|                            | 24.0 | 2397 | 3163  | 4059 | 12.84! |

1050.0 cc Gesamtvolum.

Auf das Ziel  $\mu = 12.84$  bei 1050 cc. Gesamtvolum muss man nun auch bei einer Anilininlösung von unbekanntem Gehalt hinsteuern. Wie ist es aber möglich, diesen Punkt ohne grosse Mühe sicher zu treffen? Ein praktischer Fall in Tab. VIII (siehe auch die dazugehörige Zeichnung) soll dies erläutern:

Die Leitfähigkeit  $\mu$  der Salzsäure in 810 cc. betrug 38.67. Nach Zusatz von insgesamt 10.1 resp. 15 cc. Anilininlösung sank sie auf die Werte 26.79 resp. 21.19. Letztere wurden als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen, die dazugehörigen cc Anilininlösung aber als Abscissen. Im Abstände 12.84 ist zur X-Axe eine Parallele AB gezogen. Die Verbindung der Punkte  $\mu_{15}$  und  $\mu_{20}$  wies auf einen weiteren Zusatz von 3 cc. Anilininlösung; denn laut Zeichnung sollte bei einem Gesamtzusatz von 23 cc. die Leitfähigkeit 12.84 erreicht sein, wenn die Kurve genau geradlinig abfiel.  $\mu_{23}$  war aber 13.23, also verlangte die Verbindung des Punktes  $\mu_{20}$  mit  $\mu_{23}$  einen weiteren Zusatz von 0.5 cc., man erhielt  $\mu_{23.5} = 12.88$ .

Durch Zusatz von 216 cc. Wasser wurde eine Verdünnung auf 1049.5 cc. herbeigeführt, wodurch  $\mu$  auf 13.13 stieg. Man ersieht hieraus, dass selbst eine Unterschreitung des Wertes von 12.84 (natürlich bis zu einem gewissen Grade) eintreten kann, ohne dass die Analyse verdorben ist. Denn erstens erhält man infolge der Hydrolyse höhere Werte von  $\mu$  als die erwarteten, und zweitens wird durch Wasserzusatz stets eine Erhöhung von  $\mu$  herbeigeführt. Nun wurden nur noch Zehntel cc. der Lösung zugesetzt. Bei  $\mu_{24}$  wurde 12.84 erreicht. In 24 cc. der Lösung waren also  $2.587 \cdot 10^{-3}$  Mol. Anilin enthalten, d. s. 10.02 g im Liter, während 10.00 g angewandt waren. Ein Kontrollversuch ist jetzt leicht auszuführen. Zur Ausführung dieser Methode ist also erforderlichlich:

1. eine titrierte Säurelösung
2. die Kenntnis von  $\mu$  für eine ganz bestimmte Menge Säure + äquivalente Menge der Base bei einer bestimmten Verdünnung. Diese Kenntnis kann man sich in einem einzigen

Versuche verschaffen, indem man die für alle weiteren Versuche anzuwendende konstante Menge Säure + berechnete äquivalente Menge einer verdünnten Lösung der Base vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und die Leitfähigkeit misst.

Auf diese Weise war zwar eine Methode gefunden, die für Löslichkeitsbestimmungen organischer Basen in reinem Wasser wohl allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte.

Leider versagt auch sie, wenn neben der Base ein leitendes Salz, wie bei den uns hier interessierenden Fällen, anwesend ist. Ich war daher genötigt, diese Versuche aufzugeben und bestimmte noch den

### Einfluss der Temperatur auf die Verteilung des Anilins.

Toluol-Anilin-Wasser (75: 25) Vol. %

| Temperatur | s      | $c_1$ | $c_2$ | $\frac{c_1}{c_2}$ |
|------------|--------|-------|-------|-------------------|
| 1°         | 0.8922 | 20.39 | 1.660 | 12.28             |
| 25°        | 0.8927 | 20.66 | 1.542 | 13.40             |
|            | 0.8929 | 20.79 | 1.549 | 13.40             |
| 48°        | 0.8930 | 20.85 | 1.573 | 13.30             |

2. Es bleibt uns nur noch übrig, zu erörtern, welche Folgerungen man aus den vorliegenden Ergebnissen ziehen kann.

Bei Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln A und B bei konstanter Temperatur kann man folgende Fälle unterscheiden:

I. Der gelöste Stoff besitzt denselben Molekularzustand im Lösungsmittel A und B, die entsprechenden Konzentrationen seien  $c_1$  und  $c_2$ .

1. Wird nur ein Stoff gelöst, so ist der Teilungskoeffizient, d. i.  $\frac{c_1}{c_2}$ , konstant. (Nernst; vergl. Henrys Absorptionsgesetz).

2. Beim Lösen mehrerer Stoffe verteilt sich jeder zwischen den beiden Lösungsmitteln, als wäre er allein vor-

handen; d. h.  $\frac{c_1}{c_2} = k$ ,  $\frac{c_1'}{c_2'} = k'$ ,  $\frac{c_1''}{c_2''} = k''$  u.s.w. Ein

jeder Stoff gehorcht ohne Rücksicht auf den andern dem Henryschen Gesetz. (Vergl. Daltons Absorptionsgesetz).

II. Der gelöste Stoff besitzt in beiden Lösungsmitteln verschiedenen Molekularzustand.

Besteht der gelöste Stoff in A respektive B aus  $n_1$  respektive  $n_2$  Molekülen, so gilt  $\frac{c_1^{n_1}}{c_2^{n_2}} = \text{konstant}$ . (Nernst.)

Daraus folgt, dass, wenn  $\frac{c_1}{c_2}$  inkonstant ist, nach II. der Molekularzustand des verteilten Stoffes in A ein anderer sein muss als in B. Für Anilin ist  $\frac{c_1}{c_2}$  inkonstant, (siehe Tabelle I.) denn je mehr ich Anilin zu den beiden Lösungsmitteln setze, um so mehr verschiebt sich das Teilungsverhältnis zu gunsten

des Toluols. Selbst  $\frac{\sqrt{c_1}}{c_2}$  wie  $\frac{\sqrt[3]{c_1}}{c_2}$  bleiben inkonstant. Konnte eine etwa vorhandene Hydratbildung die Ursache für die Inkonstanz des Teilungsfaktors sein?

Das Massenwirkungsgesetz gibt die Antwort, dass mit steigender Anilinkonzentration im Wasser auch die Hydratbildung proportional zunimmt, da die aktive Masse des Wassers konstant bleibt. Auch ergab sich, dass bei Variation der Temperatur das Verteilungsverhältnis sich zwischen  $1^\circ$  und  $25^\circ$  nicht wesentlich ändert; bei  $48^\circ$  war es gleich dem bei  $25^\circ$ . Nach Versuchen von Hantzsch am Piperidin ist eine Aenderung des Teilungsfaktors mit der Temperatur auf Rechnung von Hydratbildung zu setzen. Hydrate sind nur bei tieferen Temperaturen existenzfähig und in Toluol wenig löslich. Bei Temperatursteigerung geht die Hydratbildung zurück, und da jetzt mehr einfache Moleküle im Wasser vorhanden sind, wird sich der Teilungsfaktor zu gunsten des Toluols verschieben. Ist die Temperatur so hoch, dass keine Hydrate mehr vorhanden sind, so wird das Teilungsverhältnis mit weiterer Temperatursteigerung konstant.

Diese Anschauungen, auf unseren Fall übertragen, würden ergeben, dass das Anilin zur Hydratbildung wenig befähigt ist, vorausgesetzt, dass die Hydratbildung begleitende Wärmetönung nicht von Vorgängen im Toluol kompensiert wird. Also müssen wir die Ursache im Toluol suchen.

Es bleibt uns nur die Annahme übrig, dass mit wachsender Konzentration des Anilins sein Molekularzustand im Toluol ein anderer wird. Bei der Annahme, dass im Toluol einfache Moleküle Anilin mit Doppelmolekeln im Gleichgewicht stehen, kann man den Teilungsfaktor  $Z$  für die einfachen Moleküle folgendermassen berechnen.

Es sind im Toluol im ganzen

$A_T$  einfache Moleküle gemessen worden, bestehend aus  $A_1$  einfachen und  $A_T$  Doppelmolekeln. Letztere sind aber als  $2 A_2$  einfache Moleküle gemessen worden. Also sind im Toluol

$A_T = A_1 + 2 A_2$  einfache Moleküle gefunden.

Also

$$1.) A_2 = \frac{A_T - A_1}{2}$$

Da  $A_2 \rightleftharpoons 2 A_1$ , so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$2.) k = \frac{A_1^2}{A_2}$$

Im Wasser seien  $A_W$  Moleküle Anilin, dann ist

$$3.) \frac{A_1}{A_W} = Z$$

da sie ein konstantes Teilungsverhältnis zu den einfachen Molekülen  $A_1$  im Toluol zeigen müssen.

Diese Gleichungen, mit einander kombiniert, geben

$$4k = \frac{(z \cdot A_W)^2}{(A_T - z \cdot A_W)} = K.$$

Setzt man für  $z = 5.7$  (durch Probieren gefunden), so erhält man für  $K$

$$5.1 \quad 6.5 \quad 5.8 \quad 5.2$$

Dies ist angesichts der Versuchsfehler, die durch die Umrechnung noch bedeutend vergrößert werden, eine wohl

genügende Konstanz, welche die Annahme eines Dissociationsgleichgewichtes von Doppel- und einfachen Molekeln des Anilins im Toluol zu rechtfertigen scheint.

Den gleichen Sinn, wie beim reinen Wasser, zeigen die Verteilungskoeffizienten bei den Salzlösungen, nur mit dem Unterschiede, dass infolge der Anilinverdrängung aus der Salzlösung das Teilungsverhältnis sich zu gunsten des Toluols verschoben hat. Auch ist die Reihenfolge des Salzes hinsichtlich der Stärke der aussalzenden Wirkung dieselbe wie in Tabelle II, mit Ausnahme von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wegen der kleineren Konzentration.

Aus Tabelle II geht hervor, dass die zurückdrängende Wirkung auf das Anilin mit der Stärke der Basen steigt. Durch Division von  $L_0-L$  und  $l_0-l$  findet man

$$\frac{L_0-L}{l_0-l} = k = 1.23$$

Dies Resultat heisst:

In gesättigten Anilin-Salzlösungen verläuft bei allen Salzen die Zurückdrängung des Anilins proportional der Zurückdrängung des Salzes.

---

## Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

---

1. Durch Verteilungsversuche wurde festgestellt, dass der Teilungsfaktor des Anilins zwischen Toluol und Wasser inkonstant ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Anilin im Toluol neben einfachen auch Doppel-molekel bildet und beide mit einander im Gleichgewicht stehen.

2. Die verdrängende Wirkung, welche anorganische Basen auf das Anilin ausüben, steigt mit der Stärke der Basen (gefunden durch Vergleich der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung.)

3. Die Verdrängung des Anilins und die des Salzes laufen einander proportional.

4. Eine quantitative Methode zur Bestimmung organischer Basen in rein wässriger Lösung mittels Leitfähigkeit.

5. Eine geeignetere Form des Pyknometers durch Abänderung des Ostwaldschen.

6. Eine Filtriermethode, um organische Flüssigkeiten von wässrigen Lösungen zu trennen, besonders dann, wenn die spez. Gewichte der beiden zu trennenden Flüssigkeiten wenig verschieden sind.

---

## Litteraturangaben.

---

1. Nernst, Theoretische Chem. II. Aufl. S. 445.
  2. Setschenow, Z. f. phys. Ch. 4, 117 (1889) Mémoir St. Petersb.  
Akad. 22 (1875), 34 (1886), 35 (1887).
  3. Gordon, Z. ph. Ch. 18, 1 (1895).
  4. Steiner, Strassb. Dissert. 1893—94.
  5. Roth, Z. ph. Ch. 24, 114 (1897)
  6. Braun, Z. ph. Ch. 33, 721 (1900).
  7. Knopp, Z. ph. Ch. 48, 97 (1904)
  8. Geffcken, Z. ph. Ch. 49, 257 (1904).
  9. Abegg u. Riesenfeld, Z. ph. Ch. 40, 84 (1902).
  10. Fox, Z. ph. Ch. 41, 458 (1902).
  11. Mac Lauchlan, Z. ph. Ch. 44, 600 (1903).
  12. Bodländer, Z. ph. Ch. 7, 308 u. 358 (1891).
  13. Euler, Z. ph. Ch. 31, 360 (1899).
  14. Rothmund, Z. ph. Ch. 33, 401 (1900.)
  15. Biltz, Z. ph. Ch. 40, 185 (1902) u. 43, 41 (1903).
  16. Rothmund u. Wilsmore, Z. ph. Ch. 40, 611 (1902).  
Z. Elektr. 7, 675 (1901).
  17. Hantzsch u. Sebaldt, Z. ph. Ch. 30, 258 (1899).  
Hantzsch u. Vagt, Z. ph. Ch. 38, 705 (1901)
  18. Euler, Z. ph. Ch. 49, 303 (1904).
  19. Hoffmann u. Langbeck Z. ph. Ch. 51, 384 (1905).
  20. Nernst, Theor. them. II. S. 493.
  21. Lewin, Diss. Göttingen 1904.
  22. Arrhenius, Z. ph. Ch. 31, 197 (1899).
  23. Nernst, Theor. Ch. IV.
  24. Lewin, Diss. Göttingen S. 38 u. 39.
  25. Morgan u. Kanolt Z. ph. Ch. 48, 365 (1904).
  26. Jahn, Z. ph. Ch. 41, 257 (1902)
  27. Abegg, Z. anorg. Ch. 39, 332 (1904).
  28. Ramsay u. Shields Z. ph. Ch. 12, 471 (1893.)
  29. Vaubel Journ. f. prakt. Ch. 67, 476 (1893).
  30. Röntgen, Poggend. Annalen 45, 91 (1892).
-

## Lebenslauf.

---

Ich, Robert Riedel, kath., wurde am 28. März 1880 als Sohn des Kaufmanns Joseph Riedel zu Breslau geboren. Anfangs besuchte ich die Volksschule meiner Vaterstadt, später das Königs-Wilhelm-Gymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Mit Ausnahme des S.S. 1901, das ich an der Hochschule zu Darmstadt verbrachte, studierte ich an der Univ. Breslau. Hierselbst bestand ich am 9. Mai 1902 das Verbandsexamen und am 14. Juli 1905 das Examen rigorosum.

Ich hörte während dieser Zeit die Vorlesungen folgender Herren:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Frech, Hertz, Hintze, Ladenburg, Meyer, Sachs, Schaefer, Scholz, Staedel, Zeissig.

---

